

SÉRIE A, n° 664

N° D'ORDRE :
688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(mention Sciences)

PAR

Paulette LAMBERT

1^{re} THÈSE :

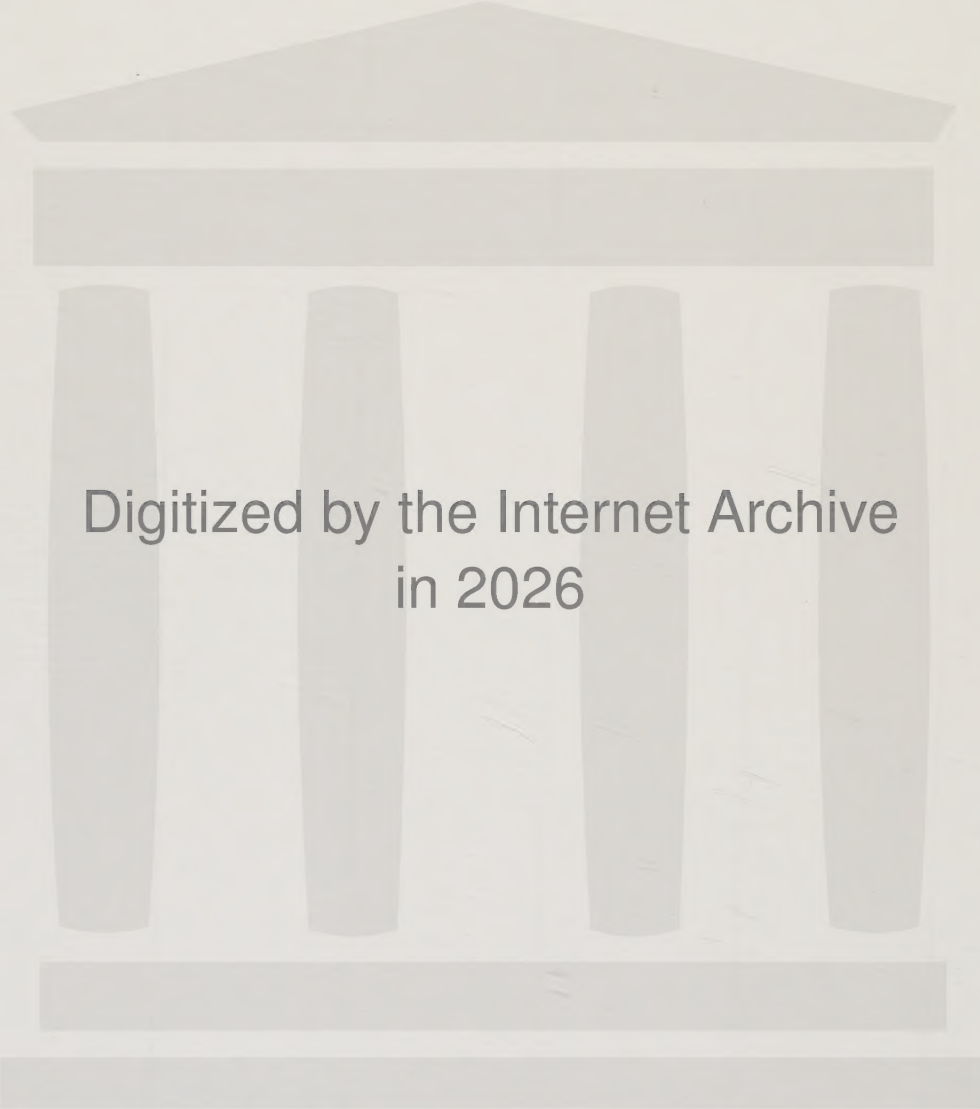
*Contribution à l'étude de l'acide farylacrylique
et de quelques acides farylacryliques substitués en α*

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Février 1955 devant la Commission d'examen

MM. GAULT, Président

QUELET
WIEMANN } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0048

SÉRIE A, N° 664

N° D'ORDRE :

688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(mention Sciences)

PAR

Paulette LAMBERT

1^{re} THÈSE :

*Contribution à l'étude de l'acide farylacrylique
et de quelques acides farylacryliques substitués en α*

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Février 1955 devant la Commission d'examen

MM. GAULT, Président

QUELET

WIEMANN

} Examineurs

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

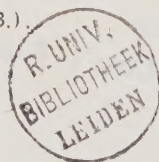
Doyen J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD	T	Géogr. Physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
R. LEVY	T	Physiologie comparée.
FOCH	T	Mécanique Ph. et Exp.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).
VALIRON	T	Calcul dif. et Int.
EARRABE	T	Géologie structur. et Géologie appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des prob. et Physique mathémat.
J. BOURCART	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
M ^{lle} JOLIOT-CURIE	T	Phys. générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Phys. quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie Physique - Chimique.
RIVIERE	T	Géologie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
Max MORAND	T	Physique.
SOLEILLET	T	Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.

FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
LAFORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
JANET	T	Mécanique analyt. et Mécanique céleste.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosph.
CALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie - Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
AUDUBERT	T	Electrochimie.
L'HERITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radio-Electricité.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appl.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Chimie - Physique.
WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
VASSY	T	Phys. de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel.
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
JOST	T	Biologie (P.C.B.).
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
BENARD	T	Chimie (P.C.B.).
BUVAR	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistique mathémat.
GELOSO	T	Chimie (P.C.B.).
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRMAN	T	Théories chimiques.

Secrétaire général : Ch. MONIER



PLAN DU TRAVAIL

Introduction. -

Généralités sur le furfural et ses dérivés.

Première Partie.

- 1) Préparation d'acides furylacrylique et furylacryliques substitués en α -.
- 2) Préparations de leurs esters éthyliques.
- 3) Etude de quelques esters de l'acide α -phénylfurylacrylique.
- 4) Estérifications en présence d'échangeurs d'ions.

Deuxième Partie.

- 1) Hydrogénation Catalytique des acides préparés plus haut :
 - a) Hydrogénation catalytique de l'acide furylacrylique
 - b) " " α -méthylfurylacrylique
 - c) " " α -éthylfurylacrylique
 - d) " " α -phénylfurylacrylique.
- 2) Hydrogénation de ces acides par le sodium et l'alcool.
- 3) Hydrogénation de ces acides par l'amalgame de sodium.
- 4) Synthèse des acides α -méthylfurylpropionique et α -éthylfurylpropionique.
- 5) Synthèse de l'acide furylacrylique en présence d'échangeurs d'ions.

Troisième Partie.

Comparaison entre le comportement de dérivés à noyau furannique et à noyau benzénique soumis aux réactions étudiées au cours de ce travail.

Conclusion. -

Introduction

The purpose of this study is to investigate the effects of the proposed system on the performance of the system.

1.1 Objectives

The objectives of this study are to determine the effects of the proposed system on the performance of the system and to compare the results with the results of the previous study.

The first objective is to determine the effects of the proposed system on the performance of the system.

The second objective is to compare the results of the proposed system with the results of the previous study.

The third objective is to determine the effects of the proposed system on the performance of the system.

1.2 Scope

The scope of this study is limited to the effects of the proposed system on the performance of the system. The study will not cover the effects of the proposed system on the other aspects of the system.

The study will be conducted in a laboratory setting and will involve the use of a computer system.

The results of the study will be presented in a report and will be used to determine the effects of the proposed system on the performance of the system.

The study will be conducted in a laboratory setting and will involve the use of a computer system.

The results of the study will be presented in a report and will be used to determine the effects of the proposed system on the performance of the system.

2.1 Literature Review

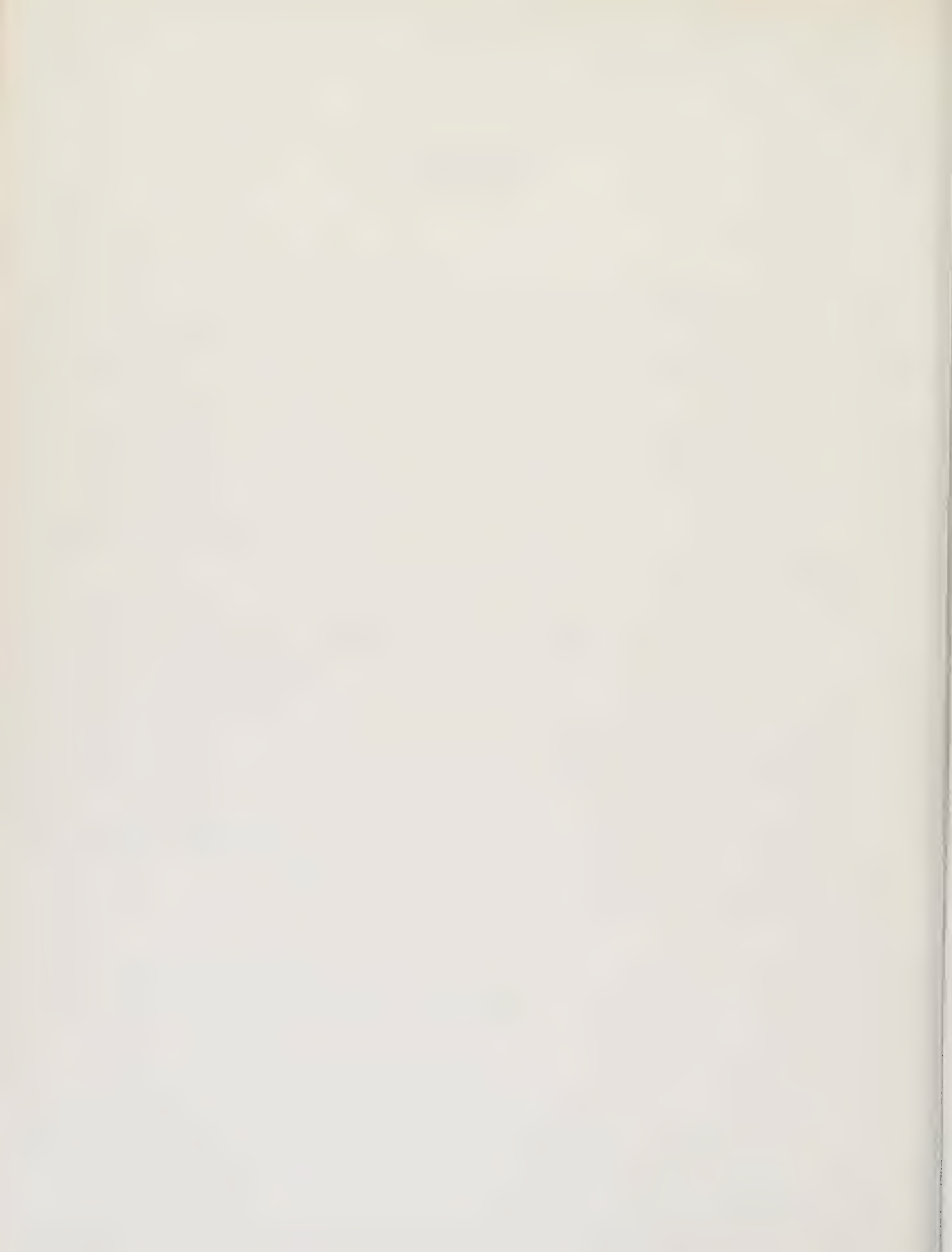
The literature review of this study is limited to the effects of the proposed system on the performance of the system. The study will not cover the effects of the proposed system on the other aspects of the system.

2.2 Methodology

INTRODUCTION

L'importance des corps de la série furannique n'a cessé de croître ces dernières années, tout spécialement celles des dérivés du furfural. Les chercheurs en ont fait le sujet de leurs travaux et les industriels en ont tiré de multiples applications. Puis, les besoins sans cesse croissants de l'industrie ont nécessité de nouvelles études, si bien que, ces dernières années, beaucoup de travaux dus, soit à la recherche pure, soit à la recherche appliquée, ont vu le jour.

Poussé par l'actualité de ces produits, nous nous sommes proposé d'étudier l'acide furylacrylique et quelques acides furylacryliques substitués en α - ainsi que leurs esters, obtenus à partir du furfural. L'hydrogénation de ces produits et la préparation de quelques-uns d'entre eux par synthèse, puis la comparaison d'acides de même type à noyau furannique ou à noyau benzénique constituent l'essentiel des trois parties qui vont suivre.

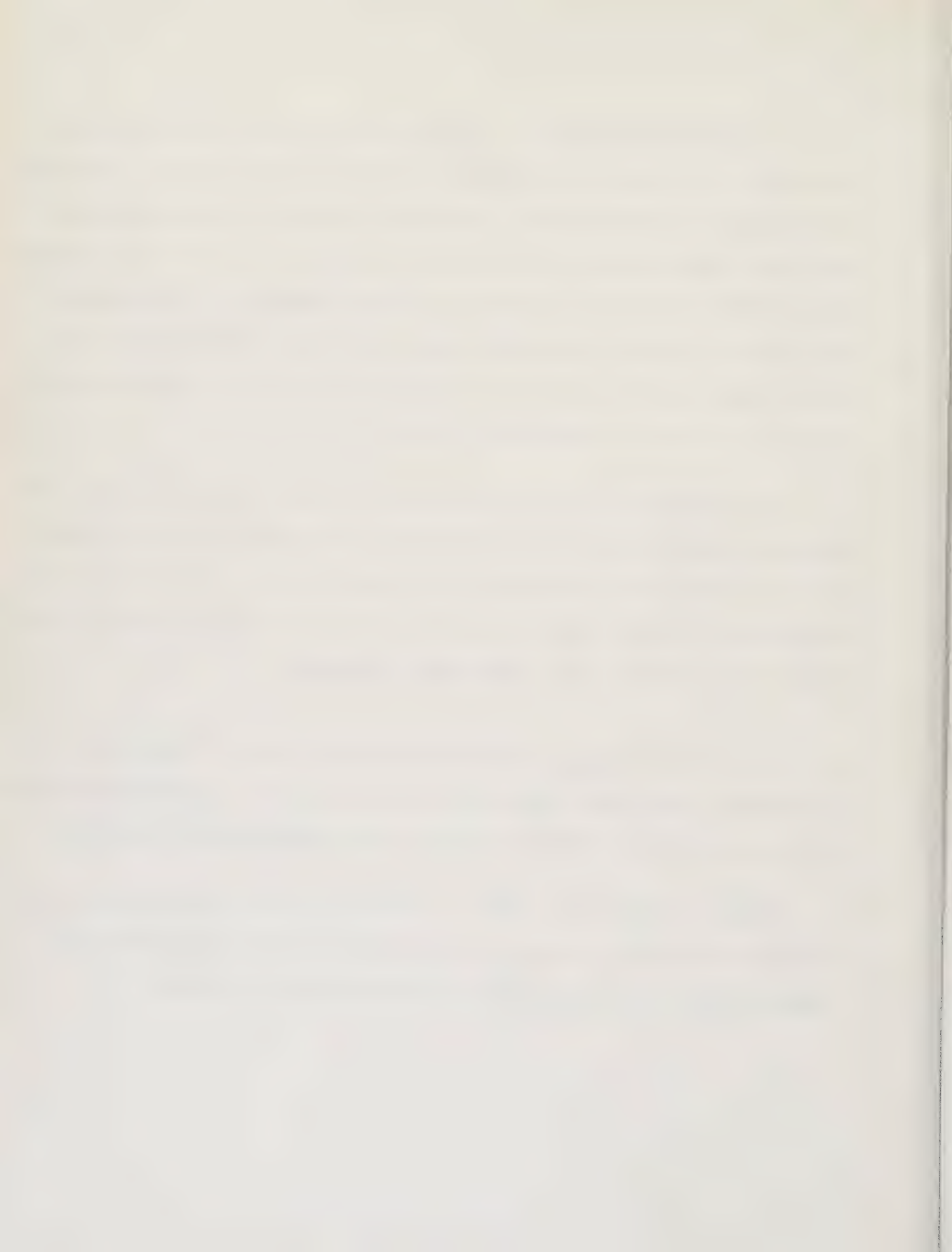


Nous avons exécuté ce travail dans le laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Catholique de Paris sous la haute direction de Monsieur le Professeur P. Mastagli. Durant les années passées dans son laboratoire, ce Maître nous a peu à peu initié à la science de la Chimie Organique. Après nous avoir encouragé à entreprendre ce travail, il nous a prodigué son aide et ses conseils pour le mener à bien; qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude et de notre respectueux attachement.

Que Monsieur le Professeur Gault veuille bien agréer nos respectueux remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant avec tant de bienveillance la présidence de cette thèse. Nous remercions vivement aussi, Messieurs Wiemann et Quelet qui ont bien voulu faire partie de la Commission d'Examen.

Les Laboratoires Crinex-Uvé nous ont permis l'impression de ce travail, nous leur exprimons notre gratitude. Que Mesdemoiselles S. Rossignol et M. Jouvellier soient tout spécialement remerciées.

Nous n'oublions pas ceux et celles qui, au laboratoire, à des titres divers nous ont aidé et amicalement encouragé pendant ces travaux; nous leur en gardons un reconnaissant souvenir.



Historique des premiers travaux faits
sur les corps de la série furannique.

Les premiers travaux remontent à la fin du XVIIIème siècle.

En 1780, Schele (1) par distillation sèche de l'acide mucique isole le premier composé furannique. En 1818, Houtou-Labillardière le nomme acide "pyromucique" parce qu'il était obtenu par chauffage de l'acide mucique (2). On lui donnera aussi par la suite le nom d'acide furoïque.

L'aldéhyde correspondant fut isolé un peu plus tard lorsque, en 1832, Doeberinger fait agir de l'acide sulfurique sur un mélange de sucre et d'amidon (3), et qu'en 1837, Emmet fait agir ce même acide sur la balle de riz et de blé (4). Ces deux auteurs isolent ainsi le même corps, dont Stenhouse en 1840 établira la formule brute $C^5H^4O^2$ (5). L'aldéhyde furoïque était connu. Il fut encore appelé furfural; de "furfur" = son, en souvenir de son extraction à partir du son de blé.

A la fin du XIXème siècle, Baeyer, de son côté, établit la formule du furanne; les premiers pas étaient faits dans l'étude des corps de la série furannique.

LE FURFURAL

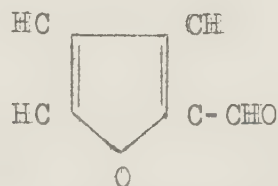
Depuis le milieu du XIXème siècle, date où le furfural fut isolé, ses propriétés n'ont cessé d'être étudiées et mises à profit dans les laboratoires et dans l'industrie.

Actuellement, son importance n'échappe à personne. D'abord utilisé comme solvant et très employé dans les raffineries de pétrole, il apparaît maintenant dans les synthèses de produits pharmaceutiques, dans celles des peintures et vernis, dans la fabrication des insecticides et herbicides, dans de nombreuses synthèses organiques, sans par-

ler des résines obtenues par la condensation avec divers produits (phénol-formol-cétones-amines-etc...).

Propriétés chimiques.-

C'est un aldéhyde hétérocyclique oxygéné qui se présente sous l'aspect d'un liquide jaune pâle bouillant à 157°, brunissant rapidement à l'air et soluble dans les solvants organiques. Avec l'eau, il forme un azéotrope distillant sous 760mm de mercure à 97°9 et contenant 18,4% d'eau.



à hétéroatome

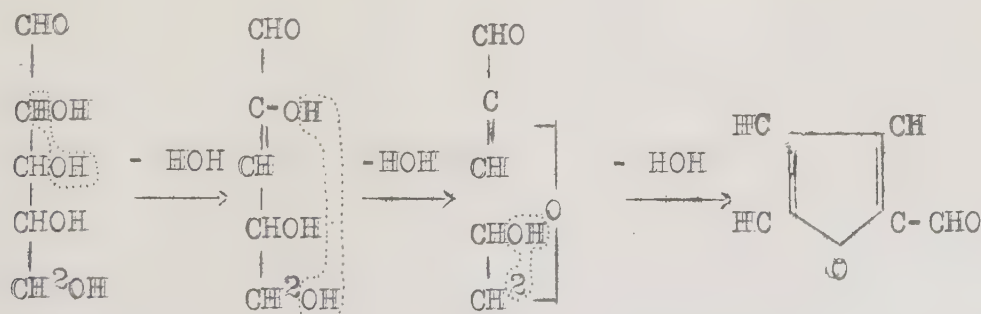
Il a les propriétés habituelles des aldéhydes, se prête à de nombreuses condensations et est lui-même un très bon solvant.

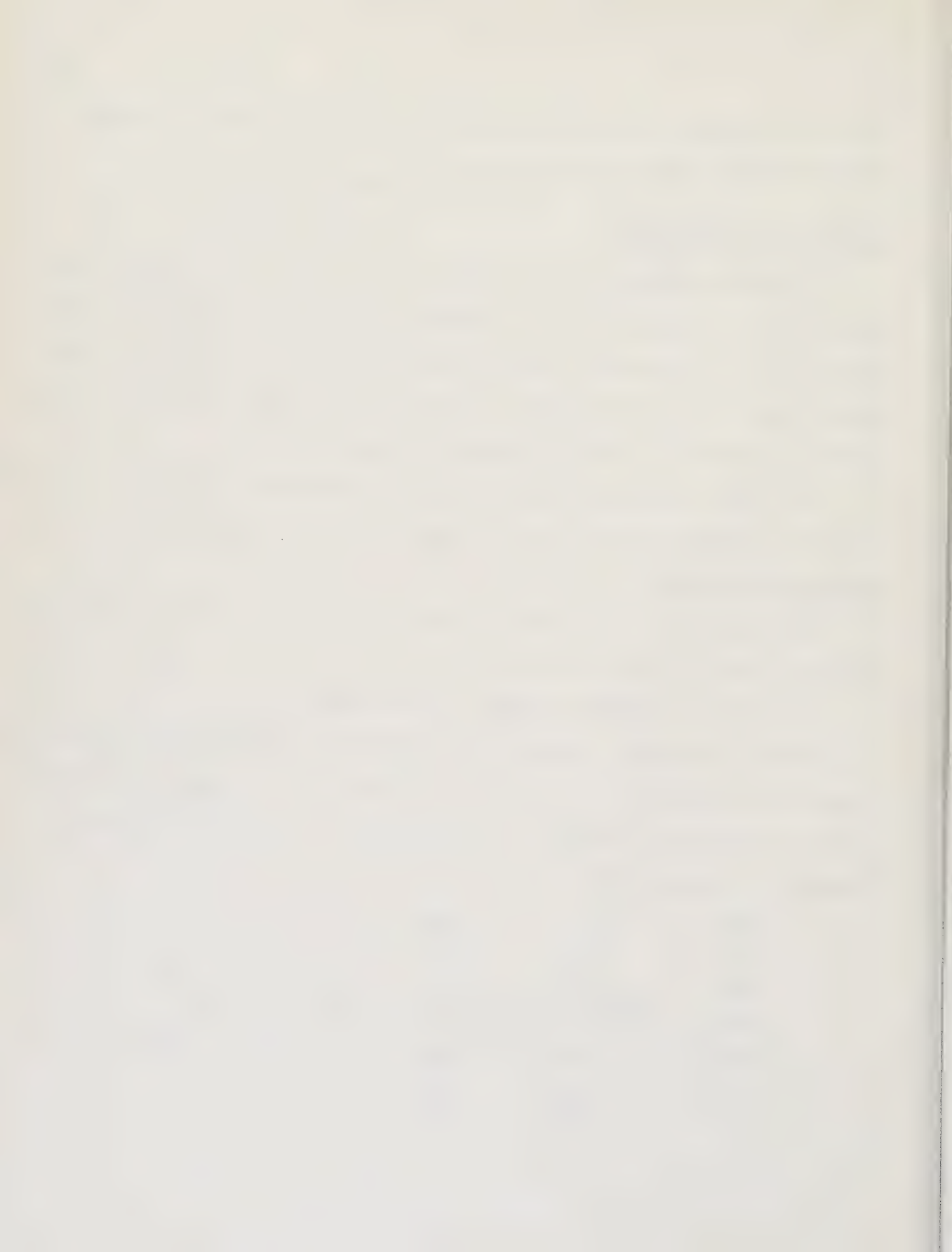
Mode de formation.-

Le furfural a été obtenu en traitant la balle de blé ou de riz par de l'acide sulfurique dilué.

On peut se demander comment il se forme ?.

Hurd et Isenbour proposent le mécanisme suivant à partir des pentoses : si l'on part d'un sucre en C⁵ tel que le xylose, l'élimination successive de 3 molécules d'eau conduit finalement au cycle pentagonal du furfural (6).





Donc, tous les pentoses sont susceptibles de fournir du furfural. De plus, l'on sait que, à basse température, les acides dilués hydrolysent les pentosannes en pentoses. On peut donc obtenir du furfural à partir de toute matière contenant des pentosannes, c'est-à-dire, pratiquement, à partir d'un très grand nombre de tissus végétaux, particulièrement ceux qui forment les couches épidermiques.

Source et Extraction.-

L'Industrie faisant une grande consommation de furfural, on a cherché à l'extraire de matières premières naturelles abondantes. On utilise actuellement la balle de riz ou d'avoine, les cônes de maïs, la paille, les copeaux de bois, etc...

Ces produits sont hydrolysés en phase vapeur sous pression, ou à pression normale en phase liquide, par l'acide chlorhydrique à 12% ou l'acide sulfurique dilué, selon les procédés employés (7).



PREMIERE PARTIE- CHAPITRE I -PREPARATION DE QUELQUES ACIDES DU TYPE FURYLACRYLIQUE.Remarques -

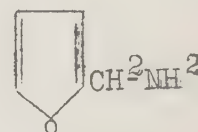
Il faut signaler qu'à la suite des notes de Haller (8) et de Wolff (9) on admet que les termes "furyl" ou "furanne" sont réservés aux corps dont la fonction est fixée sur le noyau,

ainsi =



sera la furfurylamine. Les termes "furfuryl" ou "furfuranne" sont réservés aux corps dont un CH^2 est ajouté au noyau,

ainsi =



sera la furfurylamine.

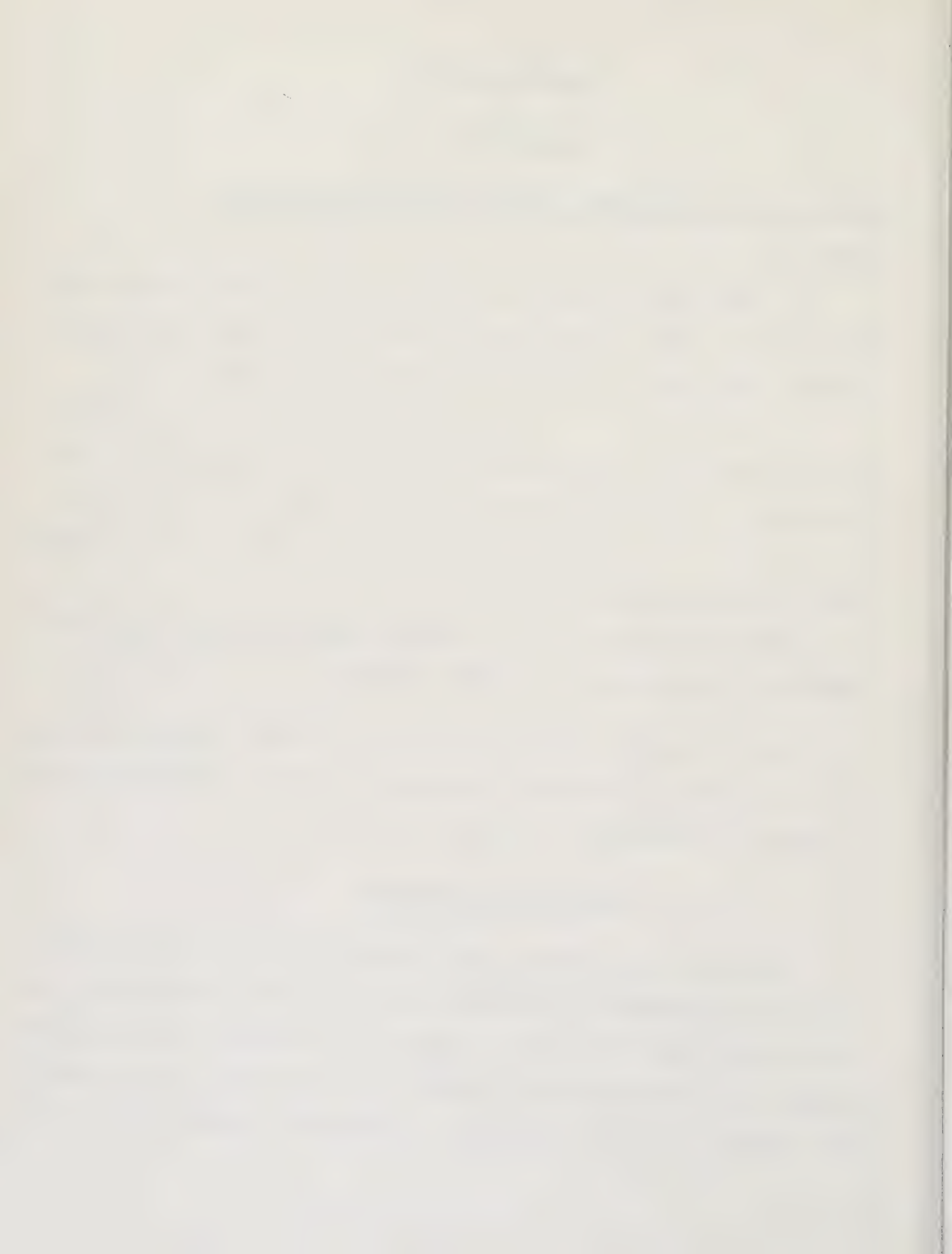
Cette appellation a été tellement généralisée que l'on nomme simplement "furfuranne" le méthyl furanne =



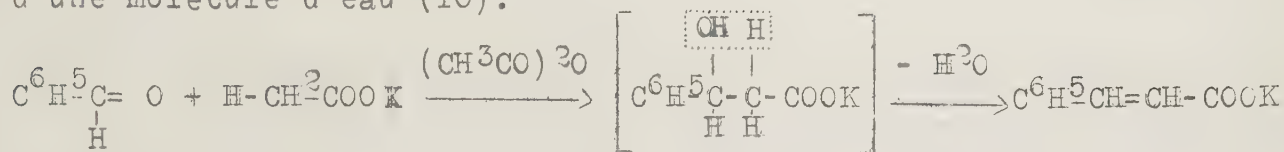
Dans le travail qui va suivre, nous écrirons toujours "furanne" ou "furfuranne" en doublant la consonne finale et nous abandonnerons l'ancienne orthographe de "furane".

LA REACTION DE PERKIN

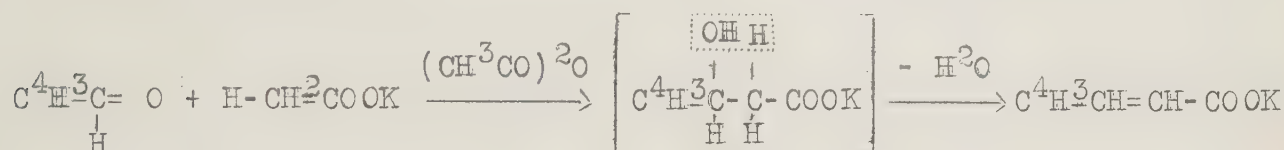
La réaction de Perkin permet aisément d'obtenir un acide éthylénique en condensant un aldéhyde aromatique avec un anhydride d'acide aliphatique et le sel de sodium ou de potassium du même acide. Ainsi, la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'acide acétique conduit à l'acide cinnamique. Le mécanisme proposé serait une



aldolisation entre l'aldéhyde et l'acide, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (10).



Baeyer a, le premier, en 1877, appliqué la réaction de Perkin au furfural pour obtenir l'acide furylacrylique (11).



Par cette méthode, nous avons préparé les acides :

Furylacrylique - α -Méthylfurylacrylique -

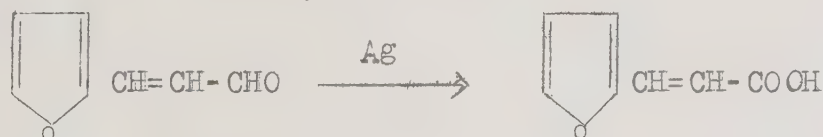
α -Ethylfurylacrylique - α -Phénylfurylacrylique -

La réaction se fait dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et chauffé dans un bain composé d'un mélange à poids égal de nitrate de soude et de nitrite de potassium fondant vers 130°.

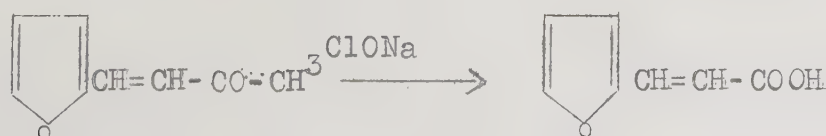
ACIDE FURLACRYLIQUE

Plusieurs méthodes ont été employées par les auteurs pour préparer l'acide furylacrylique =

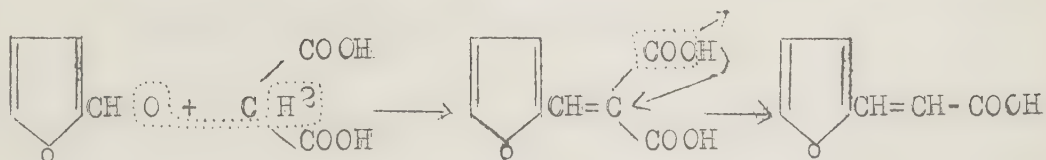
-Oxydation de la furfuryl acroléine par l'argent colloïdal (12).



-Oxydation de la furfurylidène acétone par un hypochlorite alcalin (13).



-Condensation du furfural sur l'acide malonique (14), l'anhydride malonique (15), ou le malonate d'éthyle (16) suivie d'une décarboxylation =



-Oxydation de l'acide furfurylidène - pyruvique (17) =



Pour le préparer, nous avons repris la méthode de Baeyer en substituant l'acétate de potassium fondu à l'acétate de sodium, ce qui permet d'augmenter sensiblement les rendements (18) =



96 g. de furfural fraîchement distillé sont chauffés à reflux pendant 4 heures à 150° avec 153 g. d'anhydride acétique et 98 g. d'acétate de potassium fondu. Au début du chauffage, lorsque le mélange atteint 145° la réaction devient violente et il est quelquefois nécessaire de refroidir le ballon. Après 4 heures de chauffage, le contenu du ballon est légèrement refroidi et, après addition d'eau, maintenu 1/2 heure à ébullition avec des terres absorbantes. On filtre ensuite la solution chaude et l'on acidifie le filtrat. Par refroidissement, l'acide cristallise. Après filtration, on obtient 90 g., soit 65% du rendement théorique, d'un produit jaunâtre. Sa purification dans l'eau bouillante, ou l'alcool éthylique

très étendu d'eau, permet d'obtenir des cristaux blancs de point de fusion, $F = 140^{\circ}$ (19).

ACIDE α -METHYLFURYLACRYLIQUE

Les auteurs, à notre connaissance, n'ont jamais préparé l'acide α -méthylfurylacrylique par la réaction de Perkin. Ils ont eu recours à la synthèse de Claisen (20) par condensation du furfural et du propionate d'éthyle =



à l'oxydation de l'aldéhyde α -furfurylidène propionique par l'oxyde d'argent (21) =



à l'oxydation de la furylméthylbuténone par l'hypochlorite de sodium (20) =



ou à l'action de l'acide bromo-2-propionique sur le furfural (22)

Nous l'avons obtenu par la réaction de Perkin :



Le propionate de soude a été préparé en chauffant les quantités théoriques d'acide propionique et de carbonate de soude jusqu'à fusion du sel formé, pour éviter toute trace d'humidité.

40 g. de furfural fraîchement distillé sont chauffés à reflux pendant 5 heures à 170-180° avec 80 g. d'anhydride propionique et 26 g. de propionate de soude. La solution est alors étendue d'eau bouillante et filtrée à chaud. Par refroidissement, on obtient 40 g. d'acide qui précipitent, soit 69% du rendement théorique. (Les rendements sont un peu plus faibles que dans la préparation précédente)

Par purification dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux qui fondent à 116°5.

Schmidt, qui obtenait ce même acide par oxydation de l'aldéhyde furfurylidène propionique par l'oxyde d'argent, signale des cristaux fondant à 107° (21) et Kasiwagi à 111° (20).

Dosage d'acide = P.M. trouvé 154; Calculé pour $C^8H^8O^3$ = 152.

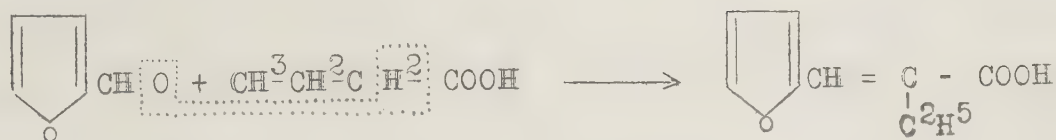
Analyse = Trouvé % : C, 63,95; H, 5,80. Calculé pour $C^8H^8O^3$ = C, 63,15; H, 5,26.

ACIDE α -ETHYLFURYLACRYLIQUE

Cet acide est encore appelé acide furylangélique, de l'acide angélique $CH^3-CH=C-CH^3-COOH$ trouvé dans la tige d'angélique et dans l'essence de camomille romaine.

Il avait été préparé en 1877 par Baeyer et Tonnies (23) qui pensaient avoir obtenu un acide éthylénique en chaîne droite. Carter, en 1928, remettait les choses au point et affirmait l'existence d'une chaîne ramifiée (24).

Nous avons préparé cet acide par la réaction de Perkin, ainsi que l'avait préparé Carter (24) :



Le butyrate de soude est obtenu par addition progressive, en quantité théorique, de carbonate de soude dans l'acide butyrique en chauffant légèrement. Lorsque tout le carbonate est ajouté, on chauffe fortement jusqu'à fusion du sel pour chasser toute trace d'humidité.

30 g. de furfural fraîchement distillé sont chauffés 7 heures à reflux à 160° avec 15 g. d'anhydride butyrique et 30 g. de butyrate de soude. Le liquide brun est ensuite dilué dans une solution de soude et mis à bouillir 1/2 heure avec du noir animal. Après filtration, on acidifie et refroidi dans l'eau glacée. On obtient alors 22 g. d'acide, soit 42% du rendement théorique. Les cristaux purifiés dans l'éther de pétrole fondent à 98°.

Analyse = Trouvé % : C, 64,08; H, 5,80 - Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{10} \text{O}^3$: C, 65,06; H, 6,02.

ACIDE α -PHENYLFURYLACRYLIQUE

Cet acide est signalé par Röhmer, Maxim et Stancovici (25) qui l'ont préparé par la réaction de Perkin entre le furfural, le phényl-acétate de soude et l'anhydride acétique :



Nous l'avons préparé de la même manière =

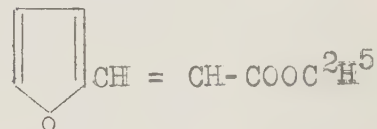
Le phénylacétate de soude a été obtenu en fondant ensemble les quantités théoriques d'acide phénylacétique et de carbonate de sodium. 60 g. de furfural fraîchement distillé sont chauffés à reflux 6 heures à 160° avec 240 g. d'anhydride acétique et 100 g. de phénylacétate de soude. La solution est ensuite étendue d'eau bouillante et filtrée à chaud. Par refroidissement, on obtient des cristaux d'acide α -phénylfurylacrylique. La partie noirâtre restant sur le filtre, après extraction au benzène chaud, laisse précipiter de l'acide par refroidissement.

On obtient ainsi 90 g. d'acide α -phénylfurylacrylique, soit 67% du rendement théorique. Par recristallisation dans le benzène, les cristaux fondent à 144°.

- CHAPITRE II -

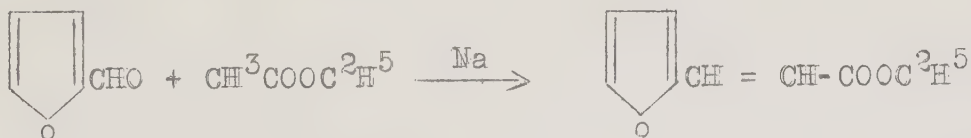
PREPARATION DES ESTERS ETHyliQUES DE CES ACIDES

Après avoir obtenu ces acides, nous avons voulu préparer les esters éthyliques de chacun d'entre eux.

FURYLACRYLATE D'ETHYLE

Dans la littérature chimique, on trouve plusieurs préparations du furylacrylate d'éthyle; soit par la condensation de Claisen (26), soit par les méthodes habituelles d'estérification à partir de l'acide furylacrylique (27), ou de son chlorure (28).

La réaction de Claisen : nous a permis d'obtenir le furylacrylate d'éthyle en condensant le furfural avec un excès d'acétate d'éthyle sec en présence de sodium (26).



Dans un ballon à 3 tubulures, nous avons versé 300 cc. d'acétate d'éthyle sec et 50 cc. de furfural fraîchement distillé, les deux liquides ayant été préalablement refroidis, puis nous avons ajouté 12 g. de sodium coupé en morceaux. Le tout a été agité mécaniquement pendant 12 heures et maintenu aux environs de 3° dans un bain d'eau glacée. Nous avons laissé ensuite revenir à la température ambiante et, après 24 heures de repos, nous avons ajouté 30 g.

d'acide acétique et 300 cc. d'eau. Nous avons alors lavé à l'eau, décanté et séché sur chlorure de calcium. Par distillation, nous avons ainsi obtenu 6 g. d'ester de constantes $E_{13} = 116-117^{\circ}$; $n_D^{17,5} = 1,549$.

ESTERIFICATION EN PRESENCE D'ACIDE SULFURIQUE

L'estérification de l'acide furylacrylique par l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique donne de mauvais rendements. Claisen et Markwald avaient déjà noté les inconvénients de cette méthode (26) - (27).

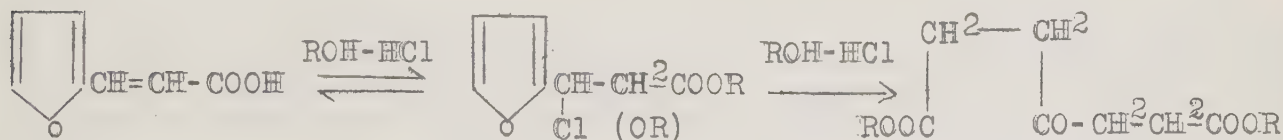
Nous avons laissé 3 heures à reflux au bain-marie, 10 g. d'acide furylacrylique avec 60 cc. d'alcool absolu et 4,5 g. d'acide sulfurique à 66° B. L'alcool est ensuite chassé partiellement sous pression réduite et la solution restante neutralisée par une solution saturée de carbonate de soude. On extrait alors l'ester avec du benzène. Après lavage à l'eau, la portion benzénique est séchée sur chlorure de calcium. Par distillation, nous obtenons environ 1 g. d'ester de constantes $E_{13} = 118^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,549$ tandis qu'il reste d'importantes résines au fond du ballon à distiller. Déjà, durant le chauffage au bain-marie, une partie du produit semblait se résinifier sur les parois. Devant ces médiocres rendements, nous avons cherché un catalyseur moins polymérisant.

ESTERIFICATION EN PRESENCE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les estérifications chlorhydriques donnent généralement de bons résultats. Cependant, pour l'acide furylacrylique, Markwald signalait déjà en 1887 (27) avoir obtenu l'ester cétopimélique par hydrolyse de l'acide et non l'ester éthylique correspondant.

En effet, en laissant 3/4 d'heure au bain-marie 15 g. d'acide furylacrylique et 90 cc. d'alcool absolu dans lesquels passe un courant d'acide chlorhydrique sec, nous avons obtenu par distillation 1 g. de furylacrylate d'éthyle et 12 g. d'un corps de constantes = $n_D^{16} = 1,445$ qui est le cétopimélate d'éthyle. Dosage d'oxime = P.M. théorique = 230 ; P.M. Trouvé = 229,7 soit 99,8 % d'ester pur.

Le mécanisme proposé pour la réaction serait le suivant :



Il nous fallait donc renoncer encore à cet agent d'estérification pour obtenir les esters des acides furylacrylique et furylacryliques substitués en α -.

Les acides arylsulfoniques sont des acides forts, susceptibles de convenir pour de semblables réactions.

L'acide benzènesulfonique a déjà été proposé sur le plan industriel pour remplacer l'acide sulfurique comme agent d'estérification,

présentant l'avantage de supprimer les charbonnements habituels. Il semblait donc parfaitement convenir à la préparation de nos esters pour éviter la résinification des produits à noyau furannique en présence d'acide sulfurique.

ESTERIFICATION EN PRESENCE D'ACIDE BENZENESULFONIQUE

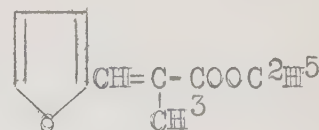
Nous avons chauffé 5 g. d'acide furylacrylique, 30 cc. d'alcool absolu et 1 g. d'acide benzenesulfonique 3 heures à reflux au bain-marie. Après ce temps, la moitié environ de l'alcool est distillée sous pression réduite, puis neutralisée par une solution de carbonate de soude. On extrait alors au benzène l'ester formé et, après lavage à l'eau, on sèche la portion benzénique sur sulfate de soude.

Par distillation, nous avons obtenu 4 g. de furylacrylate d'éthyle de constantes = $E_{30} = 134-137^\circ$; $n_D^{16} = 1,550$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 164 ; Calculé pour $C^9H^{12}O^3 = 166$.

Cette méthode d'estérification nous ayant donné de bons résultats, nous l'avons employée pour préparer les esters ci-après.

α -METHYLFURYLACRYLATE D'ETHYLE



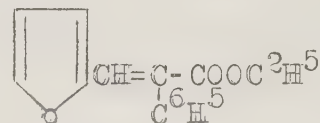
Nous avons obtenu ce corps par estérification de l'acide α -méthylfurylacrylique en présence d'acide ben-

zènesulfonique.

5 g. d'acide α -méthylfurylacrylique sont chauffés 4 heures à reflux sur bain-marie avec 30 cc. d'alcool absolu et 1 g. d'acide benzènesulfonique. L'excès d'alcool éthylique est ensuite distillé sous pression réduite et le liquide restant neutralisé par une solution de carbonate de soude. Après extraction au benzène, comme pour l'ester précédent, on obtient par distillation 3 g. d' α -méthylfurylacrylate d'éthyle de constantes = $E_{20} = 150^\circ$; $n_D^{16,5} = 1,5465$ (21).

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 183 ; P.M. Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3 = 180$.

α -PHENYLFURYLACRYLATE D'ETHYLE



Nous avons également obtenu cet ester à partir de l'acide α -phénylfurylacrylique et de l'alcool éthylique en présence d'acide benzènesulfonique.

5 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont chauffés 6 heures à reflux au bain-marie avec 30 cc. d'alcool absolu et 2 g. d'acide benzènesulfonique.

Le traitement habituel par la solution de carbonate de soude, après avoir chassé l'alcool en excès, fait précipiter 3 g. d'ester. On l'isole par filtration sur büchner.

Ces cristaux, purifiés dans l'éther de pétrole, ont un point de fusion, $F = 54^\circ$.

- Analyse = Trouvé % C, 74,54 ; H, 5,97. Calculé pour $C^{15}H^{14}O^3 =$
C, 74,38 ; H, 5,78.

R E M A R Q U E

Pour des rendements à peu près identiques en esters éthyliques, les temps de chauffage sont différents selon que l'on met en réaction les acides α -méthyl ou α -phénylfurylacrylique. Ainsi, pour obtenir 3 g. d' α -méthylfurylacrylate d'éthyle à partir de 5 g. d'acide α -méthylfurylacrylique, il suffit de 4 heures d'estérification. Mais, pour obtenir 3 g. d' α -phénylfurylacrylate d'éthyle à partir de 5 g. d'acide α -phénylfurylacrylique, il faut au moins 6 heures.

Nous avons constaté cette même différence au cours des saponifications respectives des deux esters, indiquant nettement l'influence du radical de substitution sur les vitesses de réaction.

- CHAPITRE III -

QUELQUES ESTERS DE L' ACIDE α -PHENYLFURYLACRYLIQUE

La littérature chimique signale déjà les esters méthylrique, éthylique, propylique et butylique normal de l'acide α -phénylfu - rylacrylique. Les esters méthylrique et éthylique étaient obtenus par estérification de l'acide α -phénylfurylacrylique en présence d'acide sulfurique. Quant aux esters propylique et butylique, ils étaient préparés à partir du chlorure de l'acide (25).

Nous avons étendu cette étude aux esters isobutylique, allyli - que, heptylique, nonylique, laurique et hénadécanique, en faisant ces estérifications en présence d'acide benzènesulfonique.

- ESTERS ALIPHATIQUES -

α -PHENYLFURYLACRYLATE DE METHYLE (C¹⁴H¹²O³)

10 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont chauffés à reflux au bain-marie pendant 2 heures 1/2 avec 60 cc. d'alcool méthylrique et 3 g. d'acide benzènesulfonique. La moitié de l'alcool est ensui - te distillé sous pression réduite, puis la solution restante est neutralisée par une solution de carbonate de soude. L'ester, alors, précipite. Par filtration et recristallisation dans le pentane, nous avons obtenu 5 g. d'ester fondant à 83°.

- Analyse = Trouvé % C, 73,48 ; H, 5,15. Calculé pour C¹⁴H¹²O³ =
C, 73,68 ; H, 5,26.

α -PHENYLFURYLACRYLATE D'ETHYLE ($C^{15}H^{14}O^3$)

Cet ester a été obtenu de la même façon que l'ester méthyl-
que (nous signalons sa préparation plus haut : voir page I9).

α -PHENYLFURYLACRYLATE DE PROPYLE ($C^{16}H^{16}O^3$)

12 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont chauffés à reflux
pendant 3 heures avec 68 cc. d'alcool propylique et 3 g. d'acide
benzènesulfonique. Environ la moitié de l'alcool propylique est
chassée sous vide partiel et la solution restante est neutralisée
par une solution de carbonate de soude. On extrait alors au benzène
et on sèche sur chlorure de calcium; la distillation permet d'obte-
nir l'ester de point d'ébullition = $E_{30} = 230^\circ$.

Par cristallisation dans le pentane, nous avons obtenu 3 g.
d'un produit cristallisé fondant à $41,5^\circ$.

- Analyse = Trouvé % C, 75,05 ; H, 6,33. Calculé pour $C^{16}H^{16}O^3 = C, 75,$
H, 6,25.

α -PHENYLFURYLACRYLATE D'ALLYLE ($C^{16}H^{14}O^3$)

12 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont chauffés à reflux
pendant 6 heures avec 68 cc. d'alcool allylique et 3 g. d'acide ben-
zènesulfonique.

Par le même traitement que l'ester précédent, nous obtenons un
produit de point d'ébullition $E_{22} = 202^\circ$ et qui, par cristallisa-
tion dans le pentane, donne 3 g. de cristaux fondant à 47° .

α -PHENYLFURYLACRYLATE DE BUTYLE NORMAL ($C^{17}H^{18}O^3$)

5 g. d'acide α -phénylfurylacrylique solubilisés dans 25 cc. de toluène sont chauffés 3 heures à reflux avec 3 g. d'alcool butylique normal et 1 g. d'acide benzènesulfonique. Après distillation, nous obtenons l'ester de point d'ébullition = $E_5 = 202-203^\circ$ qui, par cristallisation dans l'éther de pétrole, fournit 2,5 g. de cristaux fondant à 32° .

α -PHENYLFURYLACRYLATE D'ISOBUTYLE PRIMAIRE ($C^{17}H^{18}O^3$)

8 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 25 cc. de toluène sont chauffés 4 heures à reflux avec 4 g. d'alcool isobutylique primaire et 3 g. d'acide benzènesulfonique.

Nous obtenons 3 g. d'ester qui, purifiés dans l'éther de pétrole, fondent à $61,5^\circ$.

- Analyse = Trouvé % C, 75,45 ; H, 6,45 ; Calculé pour $C^{17}H^{18}O^3 =$
C, 75,55 ; H, 6,66.

α -PHENYLFURYLACRYLATE D'HEPTYLE ($C^{20}H^{24}O^3$)

8 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont chauffés 4 heures 1/2 à reflux avec 50 cc. d'alcool heptylique et 3 g. d'acide benzènesulfonique.

Nous obtenons un ester de constantes = $E_6 = 190-203^\circ$ qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, donne 3 g. de cristaux fondant à 24° .

α -PHENYLFURYLACRYLATE DE NONYLE ($C^{22}H^{28}O^3$)

3 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 100 cc. de toluène sont chauffés 5 heures à reflux avec 3 g. d'alcool nonylique et 1 g. d'acide benzènesulfonique.

Par distillation nous obtenons 2,5 g. d'ester bouillant sous pression réduite = E_6 = 200-205° et qui, après cristallisation dans l'éther sulfurique fondent à 34°.

α -PHENYLFURYLACRYLATE DE LAURYLE ($C^{25}H^{34}O^3$)

8 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 25 cc. de toluène sont chauffés 6 heures à reflux avec 8 g. d'alcool laurique et 2 g. d'acide benzènesulfonique.

Nous obtenons par distillation 8 g. d'ester de constantes = E_{II} = 265° qui, après cristallisation dans l'acétone, fondent à 45°.

α -PHENYLFURYLACRYLATE D'HEXADECANYLE ($C^{39}H^{42}O^3$)

10 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 60 cc. de toluène sont chauffés 5 heures 1/2 à reflux avec 10 g. d'alcool hexadécanique et 2 g. d'acide benzènesulfonique.

Après distillation et cristallisation dans l'alcool, nous obtenons 6 g. de cristaux fondant à 57,5 - 58°.

En plus de ces esters à constantes bien définies, nous avons obtenu, sans pouvoir les cristalliser, les esters octylique et décylrique.

α -PHENYLFURYLACRYLATE D' OCTYLE (C²¹H²⁶O³)

8 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 25 cc. de toluène sont chauffés 5 heures 1/2 à reflux avec 6 g. d'alcool octylique et 2 g. d'acide benzènesulfonique.

Après traitement habituel et distillation, nous obtenons un liquide brun distillant à température fixe = E₂ = 182° ; N_D¹⁸ = 1,562 mais que nous ne sommes pas parvenu à cristalliser.

α -PHENYLFURYLACRYLATE DE DECYLE (C²³H³⁰O³)

3 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 20 cc. de toluène sont chauffés 5 heures 1/2 à reflux avec 3 g. d'alcool décylrique et 1 g. d'acide benzènesulfonique.

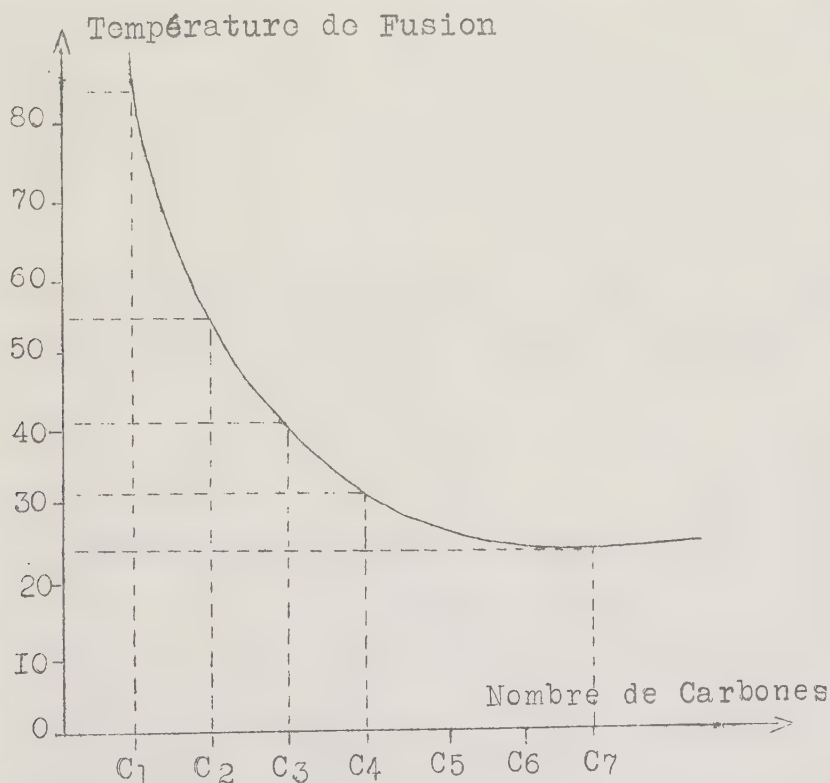
Après traitement habituel et distillation, nous obtenons 1 g. d'un liquide jaunâtre distillant mal = E₃ = 160-210° et que nous ne sommes pas parvenu à cristalliser.

Cette série d'esters de l'acide α -phénylfurylacrylique nous a conduit à des observations curieuses sur leurs points de fusion.

Portons en ordonnées les températures de fusion de ces esters et en abscisses le nombre de carbones de l'alcool employé.

Ester méthylique	: F = 83°
" éthylique	: F = 54°
" propylique	: F = 41,5°
" butylique	: F = 32°
" heptylique	: F = 24°

On peut en effet remarquer, comme l'indique le graphique ci-dessous, la courbe régulière tracée par l'abaissement des points de fusion de ces esters depuis l'ester méthylique jusqu'à l'ester heptylique.



Mais il nous a fallu renoncer, pour les esters supérieurs, à dresser un graphique présentant une continuité avec le précédent; les points de fusion des esters en C¹² et en C¹⁶ ne s'alignant pas sur une seule courbe. Nous pensions pourtant trouver un minimum pour le point de fusion de l'ester en C⁸, puisque pour :

1' α -phénylfurylacrylate d'heptyle	: F = 24°
" " de nonyle	: F = 34°

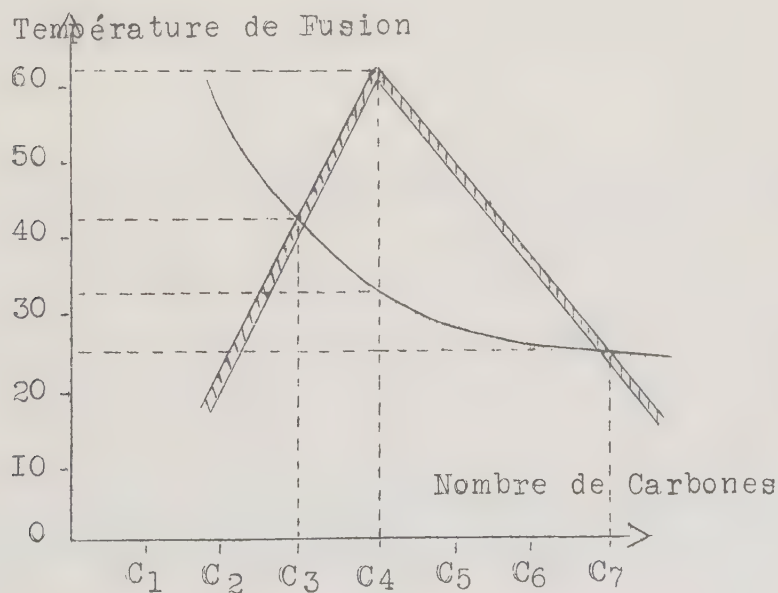
mais cet ester n'a pu être isolé à l'état cristallisé et ne nous a donné qu'un produit jaunâtre sans point de fusion défini, comme ce fut également le cas pour l'alcool en C^{10} ; il nous a donc fallu constater seulement l'abaissement curieux et régulier des points de fusion des premiers termes.

Il nous a semblé intéressant de noter l'action des chaînes ramifiées sur la température des points de fusion. Tel est le cas des esters butylique et isobutylique. En effet, pour :

1' α -phénylfurylacrylate de butyle normal : $F = 32^\circ$

" " d'isobutyle : $F = 61,5^\circ$

Portons en ordonnées les températures de fusion des esters et en abscisses le nombre de carbones de l'alcool employé :



Les deux courbes font nettement ressortir la cassure d'une courbe reliant le point de fusion de l'ester isobutylique à ceux des esters à chaîne droite qui le suivent et le précèdent. Nous n'avons pu que constater ces faits curieux, sans pouvoir les expliquer.

- ESTERS CYCLIQUES -

Nous avons tenté de faire quelques esters cycliques de l'acide α -phénylfurylacrylique par la méthode précédente, en présence d'acide benzènesulfonique. Nous voulions obtenir les esters benzylique, cyclohexylique et furfurylique. Mais, dans tous ces essais, nous n'avons jamais obtenu d'esters bien définis; nous avons plutôt l'impression d'être en présence de molécules condensées les unes sur les autres. Cette méthode ne nous ayant pas donné satisfaction, nous avons tenté d'obtenir les esters cycliques en passant par le chlorure d'acide.

Chlorure de l'acide α -phénylfurylacrylique

Ce chlorure n'est pas signalé dans la littérature. Par contre, Rinkes a préparé le chlorure de furfuryle, sans l'isoler (pour obtenir ensuite la furfurylamide), en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'acide furylacrylique (29). C'est cette méthode que nous avons appliquée pour faire le chlorure de l'acide α -phénylfurylacrylique.

5 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont mélangés à 5 g. de pentachlorure de phosphore. Après quelques secondes, le chlorure se

forme; alors le mélange s'échauffe et se liquéfie avec un fort dégagement d'acide chlorhydrique. C'est à partir de ce chlorure, et sans l'isoler, que nous avons tenté de préparer les esters cycliques.

PREPARATION DES ESTERS CYCLIQUES

5 g. d'acide α -phénylfurylacrylique et 5 g. de pentachlorure de phosphore sont mis en présence. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé on ajoute, goutte à goutte, 10 cc. de l'alcool choisi, puis on chauffe une heure à reflux au bain de sable. Nous avons ainsi opéré avec l'alcool benzylique, le cyclohexanol et l'alcool furfurylique. Dans les trois cas, les solutions, après chauffage sur bain de sable, étaient brunes mais limpides, cependant l'ester a toujours été impossible à distiller, même sous un vide de 1 à 2mm de mercure; il se résinifiait exactement comme dans les estérifications en présence d'acide benzènesulfonique. Nous avons tenté de seulement chasser l'alcool en excès par distillation et d'extraire l'ester par un solvant sans le distiller; mais tous nos essais n'ont abouti qu'à une pâte visqueuse, brune et incristallisable. Fallait-il incriminer la méthode d'estérification à partir du chlorure ? Etions-nous même certain: d'avoir formé le chlorure de l'acide α -phénylfurylacrylique ?

Il nous était facile de le vérifier par la préparation d'esters déjà obtenus par d'autres méthodes, tels que les α -phénylfurylacrylates de méthyle ou d'éthyle. C'est ainsi que nous avons isolé l'un et l'autre sans difficulté par cette méthode.

Nous pouvons en conclure :

- 1°) Que nous avons bien obtenu le chlorure de l'acide α -phénylfurylacrylique;
- 2°) Que cette méthode permet d'obtenir des esters;
- 3°) Mais que les esters cycliques de l'acide α -phénylfurylacrylique accusent une très grande facilité de polymérisation qui ne permet pas de les isoler.

-CHAPITRE IV-

REACTIONS D'ESTERIFICATION EN PRESENCE D'ECHANGEURS D'IONS

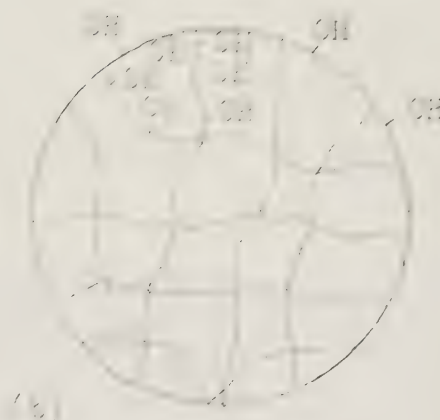
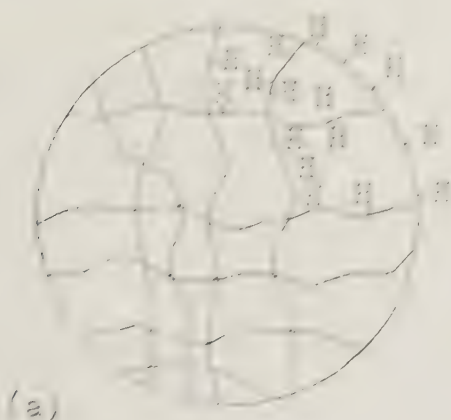
Les réactions d'estérification en présence d'échangeurs d'ions ont déjà été réalisées par plusieurs auteurs, cependant leurs comptes rendus sont très succincts et la seule réaction décrite est la préparation de l'oléate de butyle (30).

LES ECHANGEURS D'IONS :

Une étude approfondie sur les échangeurs d'ions, leur structure, leurs propriétés physiques et chimiques et les théories émises à leur sujet déborderait le cadre de ce travail de chimie organique (31). C'est surtout depuis 1935, lorsque Adams et Holmes observèrent la possibilité, pour certaines résines synthétiques, d'être des échangeurs d'ions, que leur étude et leurs applications furent plus poussées, surtout par les auteurs américains. L'échangeur de cations est une résine, électrolyte insoluble contenant un anion énorme et non diffusable et un cation diffusable. A l'inverse, l'échangeur d'anions est une résine contenant le plus souvent des groupes aminés qui déterminent son caractère ionique. La structure du polymère n'intervient pas; c'est le groupe sulfonique, carboxyle ou phénolique (SO_3H , COOH , OH) pour les échangeurs de cations, les groupes aminés (NH_2 , NHR , NR_2), basiques ou chlorés, etc... pour les échangeurs d'anions qui déterminent le caractère ionique de la résine;

Le reste du polymère n'intervenant pas. Ils présentent une complète insolubilité aux solvants et la plupart d'entre eux une grande stabilité à la chaleur.

- Principe d'un échangeur :



Soient les deux squelettes ci-dessus d'un échangeur de cations (a) et d'un échangeur d'anions (b). On voit que l'ionisation des groupes actifs, acides ou basiques, entraîne autour de chaque particule d'échangeur une mince pellicule chargée d'ions positifs pour l'échangeur de cations et d'ions négatifs pour l'échangeur d'anions.

C'est cette pellicule de surface ionisée qui permet tous les phénomènes d'échange observés.

(Le réseau du squelette est signifié par les vagues où sont fixés les groupes actifs).

- Application des échangeurs :

Elle s'étend de plus en plus dans tous les domaines de la chimie.

On en trouve l'utilisation dans l'amélioration des vins, dans les raffineries de sucre, en agriculture, dans l'isolement des alcaloïdes, en biochimie, en métallurgie pour la concentration et la purification des métaux, en chimie analytique (biochimie), en analyse minérale (qualitative et quantitative), pour le traitement de l'eau (leur première utilisation)...

Mais, récemment, l'utilisation des échangeurs d'ions s'est étendue à certaines réactions de chimie organique. Ils interviennent alors le plus souvent comme catalyseur.

Citons pour mémoire :

Les réactions d'estérification, spécialement la préparation de l'oléate de butyle faite en présence d'échangeurs de cations (32); l'hydrolyse des esters: ainsi Harrison hydrolyse les méthyl, éthyl, butyl et benzyl acétates (33); et Englis réalise l'hydrolyse continue d'esters aliphatiques sur des échangeurs de cations de type sulfonique en présence d'un jet de vapeur (34). On signale également (35) l'accélération de la transformation du diméthyladipate en monoéthyladipate lorsque l'on ajoute un échangeur de cations; une plus grande facilité dans la synthèse ou l'alcoololyse des acétals, la deshydratation de l'alcool et l'inversion du sucre. Avec les échangeurs d'anions, Hennesy transforme le nitrile de la nicotine en son

amide (36). On a mis également en évidence l'action du traitement des aldéhydes et des cétones par les échangeurs d'ions (37), et la condensation d'aldéhydes ou de cétones (38), la formation d'acétals (39), la deshydratation d'alcools cycliques faites en leur présence (40).

- Utilisation d'un échangeur d'ions :

L'échangeur de cations, par exemple, sera le plus souvent livré sous sa forme la plus stable de sel de sodium. Il faut alors le laisser séjourner quelques heures dans une solution d'acide sulfurique ou chlorhydrique à 10%, puis le laver à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Un dernier lavage à l'alcool éthylique permet un séchage plus rapide. L'échangeur est alors en état de marche.

Dans le cas de l'échangeur d'anions, ce sera l'inverse, celui-ci sera régénéré par une solution de soude à 10%, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité et séché.

- Régénération d'un échangeur d'ions :

Les échangeurs ayant déjà été utilisés peuvent à nouveau être mis en service s'ils sont régénérés, c'est-à-dire si on libère la fonction active, saturée dans les opérations précédentes.

La régénération des échangeurs de cations se fait en les laissant quelques heures en contact avec une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique à 10%, puis ils sont lavés à l'eau distillée

jusqu'à neutralité, puis à l'alcool éthylique et séchés.

Ils sont prêts à être employés à nouveau. Il y a toujours avantage à travailler avec un échangeur fraîchement saturé (qu'il soit neuf ou régénéré).

- Estérification en présence d'un échangeur de cations :

Pour la préparation de l'oléate de butyle, les auteurs américains Levesque et Graig, employaient comme échangeurs de cations une résine du type aldéhyde formique phénol-sulfoné similaire, disaient-ils, au produit commercial connu sous le nom d'Amberlite IR. I20 (30).

Dans toutes nos estérifications nous avons utilisé l'Amberlite IR. I20, résine à fonction SO_3H^- , échangeur de cations fort résistant à la chaleur et insoluble dans tous les solvants.

- - - - -

Nous avons ainsi réalisé les estérifications suivantes :

a) Acide à chaîne droite saturée :

Acétate d'éthyle
Acétate de propyle
Acétate de butyle

b) Acide à chaîne droite éthylénique :

Oléate d'éthyle
Oléate de butyle
Oléate d'heptyle

c) Acide à noyau benzénique et chaîne droite :

Phénylacétate de butyle

d) Acide à noyau benzénique et chaîne éthylénique :

Cinnate d'heptyle

e) Acide à noyau furannique et à chaîne droite :

∞-Phénylfurylpropionate de butyle
∞-Phénylfurylpropionate d'hexyle
∞-Phénylfurylpropionate d'heptyle

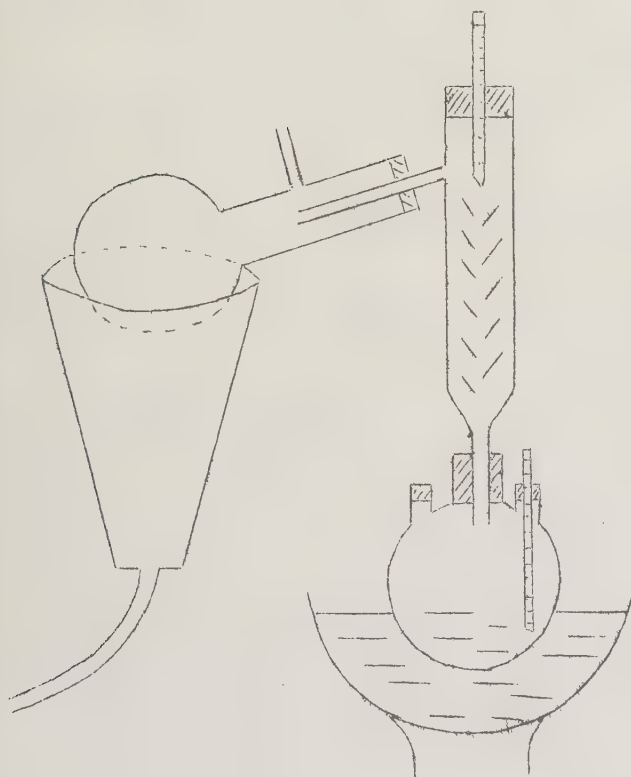
f) Acides à noyau furannique et chaîne éthylénique :

Furylacrylate de butyle
∞-Phénylfurylacrylate de propyle

MODE OPERATOIRE

Dans un ballon à trois tubulures chauffé au bain de sable sont mis en présence les quantités théoriques d'acide et d'alcool nécessaires à l'estérification, avec 25 à 30% d'échangeur de cations :

Amberlite I R - I20.



Un thermomètre plonge à l'intérieur du ballon afin d'indiquer la température au sein du liquide. A la tubulure centrale du ballon est adaptée une colonne de Vigreux munie d'un thermomètre, et qui débouche dans un ballon récepteur refroidi par un filet d'eau. L'eau formée au cours de l'estérification sera ainsi éliminée au fur et à mesure de sa formation par une lente distillation.

Remarques : Après chaque réaction, l'échangeur de cations est lavé à l'alcool éthylique et peut resservir

pour une réaction ultérieure. Pratiquement, nous avons utilisé les mêmes échangeurs pour toutes nos réactions sans qu'il ait été besoin de les régénérer.

Selon les esters formés, le temps nécessaire à la réaction varie de 2 heures 1/2 à 4 heures. On considère la réaction terminée

lorsque le thermomètre situé au sommet de la colonne de Vigreux n'indique plus la présence d'eau dans la distillation. A ce moment, le thermomètre plongeant dans le liquide a dépassé le point d'ébullition de l'alcool mis au début de la réaction, indiquant bien la formation d'un corps nouveau. La température optima en fin de réaction n'a jamais dépassé 130°.

Le même mode opératoire sera utilisé pour la préparation de tous les esters qui vont suivre.

E S T E R I F I C A T I O N S

Acide à chaîne droite saturée

- Acétate d'éthyle : 16 g. d'acide acétique et 20 cc. d'alcool absolu sont chauffés sur bain de sable avec 5 g. d'Amberlite IR-120. Une douce ébullition est maintenue pendant 1/2 heure, puis on augmente un peu le chauffage afin d'éliminer l'eau formée pendant l'estérification par une très lente distillation. Au bout de 2 heures 1/2 il ne semble plus y avoir de traces d'eau. On laisse refroidir le ballon, puis on filtre la solution pour éliminer les échangeurs. Le filtrat est ensuite distillé avec précautions. Nous obtenons ainsi 10 g. d'ester distillant à 77°.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 102; P.M. Calculé pour $C^4H^8O^2$ = 88 ; soit 85% de pureté.

- Acétate de propyle : 20 cc. d'acide acétique et 16 cc. d'alcool propylique sont mis à bouillir doucement avec 5 g. d'Amberlite

IR - I20, tandis que l'eau formée s'élimine au fur et à mesure. Lorsque l'estérification semble terminée, après 2 heures I/2 de chauffage, on élimine les échangeurs par filtration, et la distillation permet d'isoler 9,5 g. d'acétate de propyle de constantes = $E = 102^\circ$; $n_D^{20} = 1,384$ et dont l'indice de saponification indique 92% d'ester pur.

Acide à chaîne Ethylénique

- Oléate d'Ethyle :

7,5 g. d'acide oléique et 10 cc. d'alcool absolu sont chauffés à douce ébullition pendant 3 heures avec 5 g. d'Amberlite IR - I20. Lorsque toute l'eau est éliminée, après séparation des échangeurs, on obtient 3,5 g. d'oléate d'éthyle, liquide de constante d'ébullition = $E_{IO} = 202-203^\circ$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 249 ; P.M. Calculé pour $C^{20}H^{38}O^2 = 310$ soit 80% d'ester pur.

- Oléate de Butyle :

20 g. d'acide oléique et 16 g. d'alcool butylique sont mis à bouillir avec 5 g. d'Amberlite IR - I20. Après 3 heures, la réaction est terminée et l'on recueille 5,5 g. d'oléate de butyle de constantes = $E_{20} = 223-227^\circ$; $n_D^{21} = 1,451$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 341 ; P.M. Calculé pour $C^{22}H^{42}O^2 = 338$ soit 96% d'ester pur.

- Oléate d'Heptyle :

26 g. d'acide oléique et 16 g. d'alcool heptylique sont mis à bouillir 3 heures avec 5 g. d'Amberlite IR-I20, tout en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. On recueille par distillation 6 g. d'ester de constantes = $E_{IO} = 190 - 215^{\circ}$; $N_D^{20} = 1,451$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 364 ; P.M. Calculé pour $C^{25}H^{48}O^2 = 358$ soit 98% d'ester pur.

Acide à noyau Benzénique

- Phénylacétate de Butyle :

En opérant comme pour les esters précédents avec 16 g. d'acide phénylacétique, 20 g. d'alcool butylique et 5 g. d'Amberlite IR -I20, on obtient 18 g. de phénylacétate de butyle de constantes = $E = 256-257^{\circ}$; $N_D^{19} = 1,4895$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 154 ; P.M. Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2 = 192$.

Acide à noyau benzénique et chaîne éthylénique

- Cinnamate d'Heptyle :

16 g. d'acide cinnamique sont estérifiés par 20 g. d'alcool heptylique en présence de 5 g. d'Amberlite IR -I20. On obtient 13 g. d'ester de constantes = $E_{II} = 195-200^{\circ}$; $N_D^{20} = 1,531$.
Indice de saponification = P.M. Trouvé = 232 ; P.M. Calculé pour $C^{16}H^{22}O^2 = 234$ soit 99% d'ester.

Acide à noyau Furannique- α -Phénylfurylpropionate de butyle.

16 g. d'acide α -phénylfurylpropionique sont mis à estérifier pendant 4 heures avec 20 g. d'alcool butylique et 5 g. d'Amberlite IR - I20. On obtient 5 g. d'ester; $N_D^{18} = 1,5125$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 272 ; P.M. Calculé pour $C^{11}H^{16}O^3 = 236$ soit 86% d'ester.

- α -Phénylfurylpropionate d'hexyle.

8 g. d'acide α -phénylfurylpropionique sont mis pendant 5 heures à estérifier avec 8 g. d'alcool hexylique et 5 g. d'Amberlite IR - I20. On obtient 3 g. d'ester de constantes = $E_g = 195-198^\circ$; $N_D^{18} = 1,509$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 300 ; P.M. Calculé pour $C^{13}H^{20}O^3 = 308$ soit 94% d'ester.

- α -Phénylfurylpropionate d'heptyle.

15 g. d'acide α -phénylfurylpropionique sont laissés 6 heures à estérifier avec 15 g. d'alcool heptylique et 5 g. d'Amberlite IR - I20.

Lors du premier essai de cette réaction, nous avons obtenu par distillation un mélange d'ester, et d'acide qui n'avait pas réagi et qui cristallisait dans le récepteur. Par la suite, avant de distiller, nous avons traité le liquide par une solution de carbonate

de soude, afin d'éliminer l'acide restant. Nous avons ainsi obtenu 6 g. d'ester de constantes $n_D^{10} = 1.90-202^\circ$; $n_D^{17} = 1.493$.

Indice de saponification = P.M. Trouvé = 315 ; P.M. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^3 = 314$ soit pratiquement un ester pur.

Acides à noyau furannique et chaîne éthylénique

- Furylacrylate de Butyle :

5 g. d'acide furylacrylique sont mis à estérifier pendant 4 heures 1/2 avec 50 cc. d'alcool butylique et en présence de 5 g. d'Amberlite IR - I20. Comme précédemment, nous avons éliminé l'acide qui n'aurait pas réagi. Par distillation, nous isolons 2 g. d'ester bouillant à 116° .

Indice de saponification = P.M. Trouvé 153 ; P.M. Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3 = 153$. Cette fois encore, en éliminant les traces d'acide, avant la distillation, nous obtenons un ester tout-à-fait pur.

- α -Phénylfurylacrylate de propyle :

8 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont estérifiés pendant 5 heures par 15 cc. d'alcool propylique en présence de 5 g. d'Amberlite IR - I20.

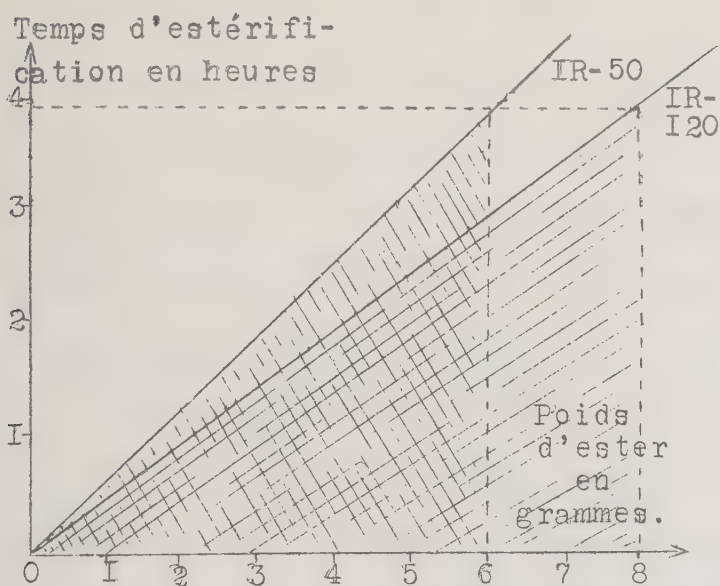
Après traitement par une solution de carbonate de soude, on extrait l'ester à l'éther sulfurique qui, après avoir été séché sur sulfate de soude, est partiellement évaporé et laisse cristalliser 2 g. d' α -phénylfurylacrylate de propyle $F = 41^\circ$.

COMPARAISON DE RENDEMENTS :

L'on pouvait se demander si seul l'Amberlite IR - I20 convenait à ces estérifications ? Quels résultats obtiendrait-on avec un autre échangeur de cations tel que l'Amberlite IR - 50 ? Ce dernier est un échangeur possédant une fonction carboxyle libre et non plus une fonction sulfonée, comme dans l'échangeur précédent.

- Préparation d'Acétate de Butyle :

Nous avons mis à estérifier, d'une part 16 g. d'acide acétique 20 g. d'alcool butylique avec 5 g. d'Amberlite IR - I20 et, d'autre part, des quantités égales d'alcool et d'acide avec 5 g. d'Amberlite



IR - 50. Après 4 heures, toute l'eau semblait éliminée et la réaction terminée. Mais alors que nous obtenions dans le premier cas 8 g. d'ester, soit 26,5% du rendement théorique, nous obtenions, dans le second cas 6 g., c'est-à-dire, seulement 20% du rendement théorique. L'Amberlite IR -

I20 semble bien être, en effet, un très bon agent d'estérification, grâce sans doute, à sa fonction SO^3H libre.

DEUXIEME PARTIE

- CHAPITRE I -

Hydrogénation catalytique des acides furylacryliques et furylacryliques substitués en α .

Pour hydrogéner les composés furanniques, les auteurs ont employé les catalyseurs courants d'hydrogénation. Windaus et Dalmer se servent de platine ou de palladium, et Adkins utilise le chromite de cuivre qui permet, en chauffant à une température inférieure à 100°, de ne pas toucher le noyau. Mais c'est le nickel, seul, ou avec des activateurs (aluminium, chrome, cobalt, zirconium ou molybdène) qui semble le plus employé. R. Paul assure qu'il constitue "le meilleur catalyseur pour passer de la série furannique à la série tétrahydrofurannique". Dans toutes les hydrogénations catalytiques qui vont suivre, nous emploierons comme catalyseur le nickel de Raney, mais nous tenterons d'en faire un catalyseur d'hydrogénation sélective des corps furanniques à chaîne éthylénique.

Nous hydrogénerons ainsi les acides :

furylacrylique

~~α~~ méthylfurylacrylique

~~α~~ éthylfurylacrylique

~~α~~ phénylfurylacrylique

Préparation du Nickel de Raney.

150 g. d'alliage de Raney (Alliage aluminium-nickel à 75%), sont ajoutés à 600 g. de soude en paillettes et 1.500 cc. d'eau.

Préparer la solution de soude. Cette solution étant refroidie, ajouter progressivement la poudre d'alliage, en évitant un fort échauffement de température. Après complète addition de l'alliage, chauffer une demi-heure au bain-marie ou sur petite flamme. Décanter et laver sous un filet d'eau pour éliminer tout l'aluminate formé. Lorsque l'eau de lavage reste neutre au papier indicateur universel, rincer deux fois à l'eau distillée, puis à l'alcool éthylique. Le nickel doit se présenter sous l'aspect d'une poudre très noire et être pyrophorique. On le conserve sous l'alcool éthylique absolu. Le catalyseur, pour être actif, ne doit pas être conservé trop longtemps; s'il en était ainsi, il serait nécessaire, avant l'emploi, de lui faire subir un nouveau traitement à la soude, analogue à celui de sa préparation. Il retrouverait ainsi toute son activité.

Description de l'appareil à hydrogèner.

Celui-ci se compose d'une bombe à hydrogèner de 100 cc. de capacité, en acier, fermée par une tête vissée dont l'étanchéité est garantie par un joint de plomb. Sur le côté du cylindre, une ouverture permet de fixer un tube de cuivre, relié à un manomètre afin de suivre les variations de pression au cours de la manipulation.

Un four électrique est réglé pour obtenir la température désirée

Le tout repose sur un chariot entraîné par un moteur, afin d'en assurer l'agitation.

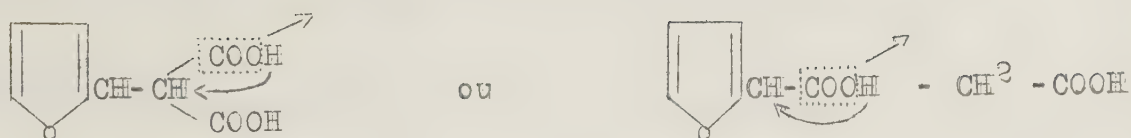
Dans toutes les hydrogénations qui vont suivre, le corps à hydrogéner et le solvant ne dépasseront jamais un volume de 40 cc. afin de permettre une agitation suffisante du liquide dans la bombe.

Le poids du catalyseur représentera environ 10 % de celui du produit à hydrogéner.

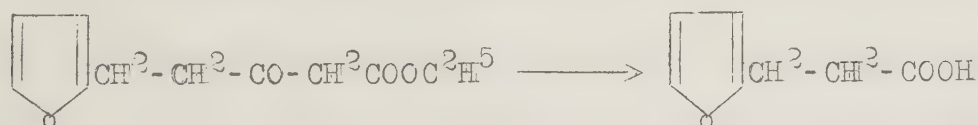
Les esters et leurs acides seront hydrogénés en solution alcoolique. Plus souvent, ces derniers le seront en solution sodique (aqueuse ou alcoolique). Paul et Milly avaient déjà noté la facilité d'hydrogénation de ces acides lorsque le carboxyle est bloqué sous forme de sel, d'ester ou d'amide. (41).

HYDROGENATION DE L'ACIDE FURYLACRYLIQUE

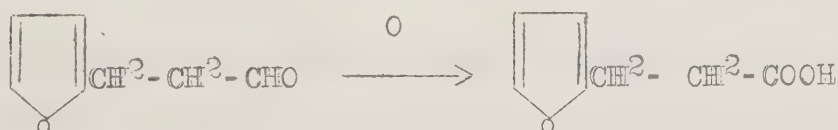
C'est Baeyer le premier qui sature la chaîne éthylénique de l'acide furylacrylique en l'hydrogénant par l'amalgame de sodium. (42). Par la suite, différents auteurs obtiennent ce même acide furylpropionique par décarboxylation de l'acide furylmalonique ou furylsuccinique (43).



par coupure du furylacétoacétate d'éthyle (44)



ou par oxydation de l'aldéhyde furylpropionique (45).



Par contre, par l'hydrogénation catalytique de l'acide furylacrylique, les auteurs obtiennent l'acide tétrahydrofurylpropionique. En 1920, Windaus et Dalmer hydrogènent l'acide furylacrylique en présence d'oxyde de platine (46). Quelques années après, Kaufmann et Adams le font en présence de nickel de Raney; ces derniers opèrent à 70 kg. de pression d'hydrogène et à 100° de température (47). Mais jamais ces auteurs ne mentionnent avoir arrêté l'hydrogénation au stade de l'acide furylpropionique avant d'aboutir à l'acide tétrahydrofurylpropionique.

PREPARATION DE L'ACIDE TETRAHYDROFURYLPROPIONIQUE

- Hydrogénation à 100° de l'acide furylacrylique :

A 70 kg de pression d'hydrogène et à 100° en agitant la bombe à hydrogéner pendant une demi-heure, nous obtenons sans difficulté l'acide tétrahydrofurylpropionique. C'est un liquide de constantes = $E = 212^{\circ}$; $N_D^{20} = 1,454$ obtenu avec environ 55 % de rendement.

PREPARATION DU TETRAHYDROFURYLPROPIONATE D'ETHYLE :

6 g. d'ester sont hydrogénés dans les mêmes conditions pendant une demi-heure à 100° avec 70 kg. de pression d'hydrogène; nous obtenons 3,5 g. d'un liquide de constantes = $E = 221-222^{\circ}$; $N_D^{20} = 1,440$ qui correspond bien au tétrahydrofurylpropionate d'éthyle.

Mais, nous avons tenté, en présence de nickel de Raney à basse pression d'hydrogène et faible température, d'obtenir une hydrogénation sélective.

PREPARATION DE L'ACIDE FURYLPROPIONIQUE

- Hydrogénation de l'acide furylacrylique à température ambiante :

L'appareil chargé à 50 kg. d'hydrogène, nous avons agité 4 heures sans chauffage l'acide furylacrylique en solution hydro-alcoolique, avec 10 % de son poids de nickel de Raney. Après filtration du nickel et rinçage de la bombe à l'alcool éthylique, la distillation fournit un corps de constantes = $E_{18} = 150-155^{\circ}$ avec une partie

de queues indistillables. Par refroidissement et cristallisation dans le pentane, on obtient des cristaux $F = 54^{\circ}5$

- Hydrogénation de l'acide furylacrylique sous forme de sel de sodium à 60° .

L'acide furylacrylique est dissous dans une solution aqueuse de soude et additionné de Nickel de Raney. L'hydrogène est chargé à 50 kg. et la température maintenue à 60° pendant 45 minutes.

Après filtration du nickel, l'acide furylpropionique est re-précipité par l'acide chlorhydrique dilué avec un rendement d'environ 50 %. Après purification, nous obtenons des cristaux de point de fusion $F = 54^{\circ}5$. Ces constantes sont bien celles de l'acide furylpropionique trouvées par Baeyer en hydrogénant l'acide furylacrylique par l'amalgame de sodium. (42).

PREPARATION DU FURYLPROPIONATE D'ETHYLE

- Hydrogénation du furylacrylate d'éthyle à température ambiante

Nous avons hydrogéné le furylacrylate d'éthyle en solution alcoolique en présence de nickel de Raney. La bombe chargée à 50 kg. d'hydrogène est agitée pendant 4 heures à la température ambiante.

Par distillation, nous avons obtenu 10 g. d'un liquide de constantes = $E_{23} = 117^{\circ}$; $N_D^{18} = 1,454$.

Analyse = Trouvé % C, 63, 10 ; H, 7, 82. Calculé pour $C^9H^{12}O^3$ = C, 64, 28 ; H, 7, 14.

- Estérification de l'acide furylpropionique :

Nous avons fait l'ester de l'acide furylpropionique précédemment obtenu par hydrogénation de l'acide furylacrylique.

5 g. d'acide furylpropionique, 30 cc. d'alcool absolu, 1 g. d'acide benzènesulfonique sont chauffés 3 heures à reflux au bain - marie. Nous obtenons un corps de constantes $n_D^{19} = 1,457$; $n_D^{19} = 1,457$. Nous retrouvons bien le même corps que celui obtenu par l'hydrogénation du furylacrylate d'éthyle.

HYDROGENATION DE L'ACIDE α -METHYLFURYLACRYLIQUE

Aucun travail d'hydrogénation catalytique sur l'acide α -méthylfurylacrylique n'est relaté par les auteurs.

Nous avons opéré comme dans le cas de l'acide furylacrylique et de son ester.

PREPARATION DU TETRAHYDRO α -METHYLFURYLPROPIONATE D'ETHYLE

- Hydrogénation de l' α -méthylfurylacrylate d'éthyle à 80°.

5 g. d' α -méthylfurylacrylate d'éthyle sont dissous dans 25 cc. d'alcool éthylique et hydrogénés pendant 1 heure 1/2 à 80° avec 70 kg de pression d'hydrogène. On obtient, après distillation, 3 g. de tétrahydro α -méthylfurylpropionate d'éthyle de constantes $n_D^{18} = 1,443$; $n_D^{17,5} = 1,443$.

Analyse = Trouvé % C, 65,07 ; H, 9,80 ; Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3 =$ C, 64,51 ; H, 9,67.

PREPARATION DE L'ACIDE TETRAHYDRO α -METHYLFURYLPROPIONIQUE

- Saponification du tétrahydro α -méthylfurylpropionate d'éthyle

5 g. de tétrahydro α -méthylfurylpropionate d'éthyle sont chauffés 3 heures à reflux au bain-marie avec une solution alcoolique de soude à 25 %. Une partie de l'alcool étant chassée et la liqueur restant acidifiée, on extrait au solvant l'acide formé. Nous avons obtenu ainsi 1 g. d'acide tétrahydro α -méthylfurylpropionique de constantes = $E_{II} = 157-159^\circ$; $N_D^{18,5} = 1,460$.

Analyse = Trouvé % C, 59,77 ; H, 9,15 ; Calculé pour $C^8H^{14}O^3 = C, 60,75$; H, 8,86.

PREPARATION DE L'ACIDE α -METHYLFURYLPROPIONIQUE

- Hydrogénation à basse pression.

Nous pensions que l'hydrogénation de l'acide α -méthylfurylacrylique à basse pression serait sélective comme dans le cas de l'acide furylacrylique.

Nous avons fait plusieurs essais :

a) Hydrogénation à 80 kg de pression de l'acide α -méthylfurylacrylique

L'hydrogénation est maintenue pendant une demi-heure à 60° . Nous obtenons par distillation un liquide clair = $E_{I3} = 144^\circ$; $N_D^{23} = 1,4705$.

b) Hydrogénation à 50 kg de pression de l'acide α -méthylfurylacrylique

L'hydrogénation est maintenue pen-

dant un quart d'heure à 50°. Nous obtenons alors, par distillation, un liquide = $E_{20} = 143^\circ$; $N_D^{20} = 1,4745$.

c) Hydrogénation à 30 kg de pression de l'acide α -méthylfurylacrylique

L'hydrogénation est maintenue pendant une demi-heure à 50°. Nous obtenons cette fois un liquide = $E_{21} 152-155^\circ$; $N_D^{20} = 1,471$.

Dans tous ces cas, nous obtenions environ 2 g. de distillat aux points d'ébullition indiqués, à partir de 5 g. d'acide α -méthylfurylacrylique. Mais jamais nous n'avons pu obtenir des produits à constantes fixes.

Cependant, il faut noter que les augmentations de pression d'hydrogène et de température d'hydrogénation font baisser les indices de réfraction du produit obtenu; ce qui tendait bien à prouver que nous augmentions la quantité de dérivé tétrahydrofurannique (son indice de réfraction devant être normalement plus bas que le dérivé dont la chaîne seule est saturée).

Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'une petite quantité d'acide à noyau tétrahydrofurannique et d'acide à noyau furannique, mais à chaîne saturée, tous deux liquides, et que la seule distillation ne permet pas de séparer.

HYDROGENATION DE L'ACIDE α -ETHYLFURYLACRYLIQUE

Les auteurs ne semblent pas avoir étudié l'hydrogénation catalytique de cet acide.

Nous avons fait plusieurs essais. Mais, comme dans le cas de l'hydrogénation de l'acide α -méthylfurylacrylique, nous n'avons pu isoler l'acide furannique à chaîne saturée, même en travaillant avec une faible pression d'hydrogène.

PREPARATION DE L'ACIDE α -ETHYLFURYLPROPIONIQUE

a) Hydrogénation de l'acide α -éthylfurylacrylique à 60°.

En opérant avec 30 kg. de pression d'hydrogène pendant une demi-heure, nous avons obtenu un liquide $E_{12} = 154-160^\circ$; $N_D^{19} = 1,464$.

b) Hydrogénation à 30° de température de l'acide α -éthylfurylacrylique.

L'hydrogénation est toujours maintenue à 30 kg. de pression pendant un quart d'heure. Le liquide clair obtenu avait pour point d'ébullition $= E_{15} = 154-156^\circ$; $N_D^{18} = 1,4700$.

c) Hydrogénation à 20° de température de l'acide α -éthylfurylacrylique.

Cette fois, l'hydrogénation étant toujours maintenue à 30 kg. de pression d'hydrogène pendant un quart d'heure, la distillation nous permettait d'obtenir un liquide de constantes $= E_{27} = 155-160^\circ$; $N_D^{17,5} = 1,488$.

Nous avons dû renoncer à obtenir un produit à constantes fixes.

HYDROGENATION DE L'ACIDE α -PHENYLFURYLACRYLIQUE

Aucun travail d'hydrogénation n'est relaté jusqu'alors sur cet acide.

PREPARATION DU TETRAHYDRO α -PHENYLFURYLPROPIONATE D'ETHYLE

20 g. d' α -phénylfurylacrylate d'éthyle dissous dans 25 cc. d'alcool éthylique sont hydrogénés en présence de nickel de Raney. L'hydrogénation est maintenue 1 heure 1/2 à 130° avec 120 kg. de pression d'hydrogène.

Après filtration du nickel, on obtient par distillation 7 g. d'ester saturé de constantes = $E_{14} = 182^\circ$; $n_D^{16} = 1,511$.
Analyse = Trouvé % C, 72,81 ; H, 8,34 ; Calculé pour $C^{15}H^{20}O^3 =$
C, 72,58 ; H, 8,06.

PREPARATION DE L'ACIDE α -PHENYLFURYLPROPIONIQUE

4 g. d'acide α -phénylfurylacrylique sont dissous dans 25 cc. de solution de soude et mis un quart d'heure à hydrogéner en présence de nickel de Raney. La température est maintenue à 35° et la pression d'hydrogène à 50 kg.

Après filtration du nickel, on acidifie par de l'acide chlorhydrique pour faire précipiter l'acide α -phénylfurylpropionique.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole, nous avons obtenu des cristaux fondant à 95° 5.

Dosage d'acidité = Trouvé P.M. = 215 ; Calculé pour $C^{13}H^{12}O^3 =$
C, 72,22 ; H, 5,55.

PREPARATION DE L' α -PHENYLFURYLPROPIONATE D'ETHYLE

Nous avons obtenu cet ester à partir de l'acide α -phénylfurylpropionique obtenu par hydrogénation.

2 g. d'acide α -phénylfurylpropionique sont chauffés 5 heures au bain-marie avec 25 cc. d'alcool absolu et 1 g. d'acide benzène-sulfonique. L'alcool est ensuite partiellement distillé, puis le liquide restant neutralisé par une solution de carbonate de soude. Par extraction au benzène et après distillation, on obtient 1 g. d'ester de constantes $n_{D}^{16} = 1,760$; $n_{D}^{17,5} = 1,5185$.

Nous constatons que les acides furylpropionique et tétrahydrofurylpropionique ou α -phénylfurylpropionique et tétrahydro α -phénylfurylpropionique se présentent sous des aspects physiques différents. Cette condition nous permettait de les séparer l'un de l'autre et de les isoler à l'état pur.

Par contre, dans le cas des hydrogénations catalytiques des acides α -méthyl et α -éthylfurylacrylique, les acides obtenus sont tous liquides et inséparables à l'état pur par distillation.

Ceci nous fait penser que toujours, avant la saturation complète de la chaîne éthylénique, il se forme des traces de dérivé tétrahydrofurannique. Aussi, lorsque la séparation des différents corps formés est impossible, ou du moins très difficile, il faut abandonner l'hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney, pour une méthode d'hydrogénation plus douce ne risquant pas de saturer le noyau.

INFLUENCE DU CATALYSEUR

C'est un lieu commun, lorsque l'on aborde le chapitre de la catalyse, de parler du soin à apporter à la préparation et à la manipulation du catalyseur. Le vieillissement de celui-ci, ou le contact avec des corps qui réduisent considérablement ou annihilent son activité en l'empoisonnant, sont toujours la difficulté rencontrée dans toute réaction catalytique. Dans le cas de nos hydrogénations en présence de nickel de Raney, nous avons été amené à constater de façon tangible la diminution d'activité de notre catalyseur à la suite de son vieillissement, dans l'hydrogénation du furylacrylate d'éthyle. Nous avons hydrogéné, en mettant notre bombe en communication avec un appareil enregistreur, afin de suivre exactement l'absorption de l'hydrogène en fonction de la température. En présence de catalyseur actif, le furylacrylate d'éthyle a sa double liaison saturée à température ambiante et son noyau saturé, comme nous l'avons vu plus haut, à 60°. Avec notre catalyseur vieilli, ainsi que le met en évidence le graphique (1), l'hydrogénation ne se fait pas à la température ambiante; et même lorsque l'on élève la température jusqu'à 90° (graphique 2), aucune absorption sensible d'hydrogène n'est révélée. Ceci confirme ce que nous disions plus haut au sujet du nickel de Raney que l'on ne peut conserver très longtemps après sa préparation. Après un mois, ou deux mois au maximum, il y a lieu de le régénérer à la soude. Nous n'avons pas cependant remarqué la nécessité de le préparer au moment de l'emploi, ainsi que semblent le préconiser certains auteurs.

Hydrogénation du Furylacrylate d'éthyleI) Catalyseur peu actif-a) A température ambiante :

7 g. de furylacrylate d'éthyle et 20 cc. d'alcool éthylique avec 1 g. de nickel de Raney vieilli sont mis à hydrogéner pendant 4 heures sans résultat; on retrouve les 7 g. de produit initial.

Le graphique met en évidence la constance de la pression à l'intérieur de la bombe (graphique 1).

b) A 90° de température :

Pendant le même temps, nous avons hydrogéné le même ester.

A la distillation, nous retrouvons encore le produit de départ (graphique 2).

II) Catalyseur actif-

Nous avons hydrogéné dans les mêmes conditions que plus haut en présence de nickel de Raney actif, 5 g. de furylacrylate d'éthyle. La baisse de pression est presque instantanée, dès l'agitation de la bombe où se fait l'hydrogénation. Puis, la nouvelle baisse de pression se fait sentir vers 58° lorsque le noyau commence à se saturer.

La distillation permet d'identifier 4 g. de tétrahydrofurylpropionate d'éthyle de constantes $n_D^{20} = 1,444$; $n_D^{25} = 1,444$.

Indice de saponification.

P.M. Trouvé = 171 ; P.M. Calculé pour $C^9H^{16}O^3$ = 172.
(graphique 3).

- CHAPITRE II -

Hydrogénation des acides furylacrylique et furylacryliques substitués en α -

Hydrogénation par le sodium et l'alcool.

Si les hydrogénations catalytiques en présence de nickel de Raney nous ont permis d'isoler les acides furylpropionique et tétrahydrofurylpropionique, ainsi que les acides α -phénylfurylpropionique et tétrahydro α -phénylfurylpropionique, l'hydrogénation sélective des acides α -méthyl et α -éthylfurylacrylique, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, n'a pas été aussi aisée.

Avant la saturation complète de la chaîne éthylénique, le noyau commence à se saturer et le mélange de ces deux acides est inséparable par distillation, les points d'ébullition étant trop proches.

Renonçant à l'hydrogénation catalytique, deux autres moyens s'offraient à nous : l'hydrogénation par le sodium et l'alcool et l'hydrogénation par l'amalgame de sodium.

Mode opératoire :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit 5 g. d'acide éthylénique et 10 cc. d'alcool absolu, puis petit à petit, 3 g. de sodium coupé en morceaux. La réaction est terminée au bain-marie. Après avoir chassé une partie de l'alcool, dissous dans l'eau l'alcoolate de sodium formé, puis acidifié par l'acide acétique, on extrait à l'éther. Mais, après distillation de

l'éther, nous retrouvons toujours l'acide de départ. Tous les essais ont été sans résultats.

Les acides furylacrylique, α -méthyl, α -éthyl et α -phénylfurylacrylique n'ont pu être réduits par cette méthode.

- CHAPITRE III -

Hydrogénation des acides furylacrylique et furylacryliques substitués en α

Hydrogénation par l'amalgame de sodium.

La réduction par l'amalgame de sodium est une méthode fréquemment employée, quelles que soient les fonctions en présence. Plus active que l'hydrogénation au sodium et à l'alcool, elle était susceptible de nous donner des résultats satisfaisants. Certains auteurs, déjà, l'avaient en effet employée avec succès pour des dérivés furanniques.

En 1928, Carter avait réduit l'acide α -éthylfurylacrylique en acide α -éthylfurylpropionique par l'amalgame de sodium à 3 %. (48). C'est cette méthode que nous avons suivie pour hydrogéner tous nos acides éthyléniques.

Préparation de l'amalgame de sodium :

15,2 g. de sodium sont placés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, avec 40 cc. de toluène sec et chauffés jusqu'à fusion complète du sodium. On ajoute alors goutte à goutte 750 g. de mercure en agitant. La réaction est vive au début, puis le débit du

mercure doit être réglé afin que le toluène reste en ébullition.

Lorsque tout le mercure est versé, on décante le toluène et, si besoin est, on écrase l'amalgame afin de le réduire en poudre.

- Hydrogénation de l'acide furylacrylique.

Déjà, Baeyer, Marckwald et Kirner, avaient réalisé la réduction de l'acide furylacrylique par l'amalgame de sodium. (50).

Nous avons mis 50 g. d'acide furylacrylique en suspension dans 2 litres d'eau, avec 800 g. d'amalgame de sodium à 3 %.

La réaction commence d'elle-même à froid, puis le ballon est chauffé et maintenu à ébullition jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de dégagement gazeux. La solution aqueuse est alors séparée du mercure restant, puis acidifiée par de l'acide sulfurique. Le produit hydrogéné huileux est extrait à l'éther, séché et distillé.

Par cristallisation dans le pentane, nous obtenons 17 g. de cristaux fondant à $t = 54^{\circ}$, température correspondant au point de fusion de l'acide furylpropionique. La fusion de ces cristaux mélangés à ceux de l'acide furylpropionique (obtenu par hydrogénation catalytique de l'acide furylacrylique) ne présente pas d'abaissement de température. Nous sommes bien en présence du même acide.

- Hydrogénation de l'acide α -méthylfurylacrylique.

Aucun travail n'est relaté sur l'hydrogénation de cet acide. Nous l'avons traité comme le précédent : 7,5 g. d'acide α -méthylfurylacrylique sont ajoutés à 300 cc. d'eau, avec 120 g. d'amalgame

de sodium. La réaction se déclenche brusquement lorsque la température de l'eau atteint 80° . On laisse ensuite 3 heures à douce ébullition, après quoi la solution est séparée du mercure restant et acidifiée. Par extraction au benzène, puis par distillation on obtient 2,5 g. d'un liquide de constantes = $E_{II} = 142-143^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,477$.

Dosage d'acide = P.M. Trouvé = 159 ; P.M. Calculé pour $C^8H^{10}O^3 = 154$.

Analyse = Trouvé % = C, 62,42 ; H, 6,57 ; Calculé pour $C^8H^{10}O^3 =$ C, 62,33 ; H, 6,49.

L'analyse confirme bien que nous avons obtenu l'acide α -éthylfurylpropionique.

- Hydrogénation de l'acide α -éthylfurylacrylique.

Baeyer, Tonnies et Carter avaient déjà réduit l'acide α -éthylfurylacrylique au moyen de l'amalgame de sodium (24).

Nous avons refait l'expérience avec 15 g. d'acide α -éthylfurylacrylique dans 300 cc. d'eau avec 115 g. d'amalgame de sodium. Le ballon est chauffé 3 heures à douce ébullition. Après être séparée du mercure, la solution est acidifiée et l'acide formé extrait au benzène. Par distillation, on obtient 5 g. d'acide α -éthylfurylpropionique de constantes = $E_{40} = 173^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,475$.
Dosage d'acide = P.M. Trouvé = 169 ; P.M. Calculé pour = $C^9H^{12}O^3 = 168$.

- Hydrogénation de l'acide α -phénylfurylacrylique.

Nous avons opéré de la même façon que pour les acides précédents : dans 300 cc. d'eau et 4 g. d'acide α -phénylfurylacrylique nous avons ajouté petit à petit 120 g. d'amalgame de sodium. Le tout est laissé 3 heures à ébullition douce. En fin d'opération, après séparation du mercure, on acidifie par l'acide sulfurique et l'acide α -phénylfurylpropionique précipite. Après purification dans l'éther de pétrole nous obtenons 1 g. d'acide de point de fusion = $F=95^{\circ}$.

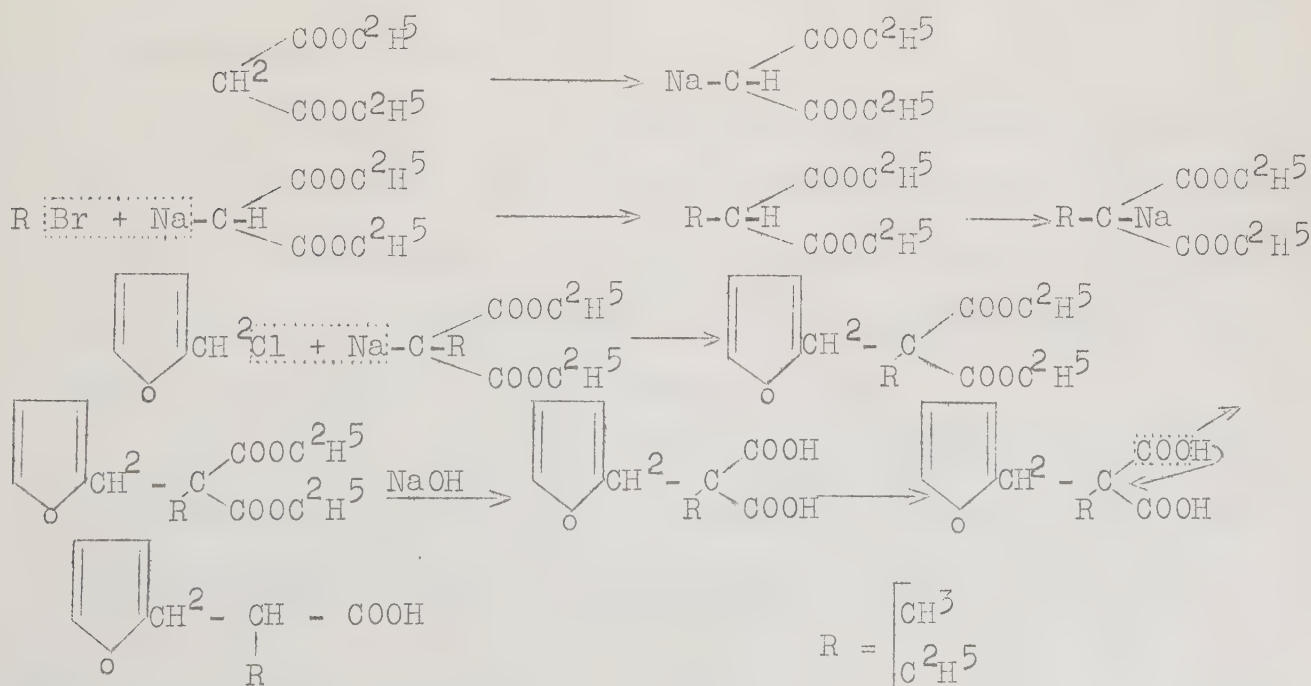
Ce point de fusion est bien le même que celui de l'acide α -phénylfurylpropionique obtenu par l'hydrogénation catalytique de l'acide α -phénylfurylacrylique.

- CHAPITRE IV -

Synthèse de quelques acides du type furylpropionique substitués en α -

Nous avons voulu reconstituer par synthèse les acides α -méthyl et α -éthylfurylpropionique obtenus plus haut par hydrogénation des acides éthyléniques. La méthode à laquelle nous nous sommes arrêté repose sur l'application des synthèses maloniques classiques. On condense le chlorure de furfuryle soit avec le malonate d'éthyle sodé, soit avec les dérivés sodés des esters monoalcoyles maloniques. Après avoir obtenu les furfurylméthyl ou furfuryléthylmalonates d'éthyle, il nous suffisait de les saponifier, puis de les décarboxyler pour obtenir les acides désirés.

Déjà, Marckwald en 1888, avait obtenu l'acide furylpropionique par décarboxylation de l'acide furylmalonique (43).



PREPARATION DE L'ACIDE α -LETHYLFURYLPRCPIONIQUE

a) Préparation du méthylmalonate d'éthyle :

Nous l'avons obtenu par le procédé habituel de substitution de l'hydrogène mobile du malonate d'éthyle par le radical désiré.

Le malonate d'éthyle est sodé par l'alcoolate de soude (52 g. alcool absolu pour 2,5 g. Na). Dans l'éthylate chaud, on verse 16 g. de malonate d'éthyle. On fait ensuite barboter un courant de bromure de méthyle jusqu'à augmentation du poids théorique.

L'opération se fait par chauffage à reflux au bain-marie. L'excès d'alcool est chassé, le bromure de sodium est dissous dans l'eau et après extraction au benzène, on obtient 5 g. d'un corps liquide de constantes = $E_{20} = 96-98^\circ$; $M_D^{20} = 1,4155$.

b) Préparation du chlorure de furfuryle :

Ce corps est instable. Nous l'avons préparé d'après la méthode préconisée par Kirner (51).

22,5 g. d'alcool furfurylique fraîchement distillé sont mélangés à un poids égal de pyridine et 30 cc. d'éther sec dans un ballon à 3 tubulures refroidi dans un mélange réfrigérant, puis 30 g. de chlorure de thionyle dilué dans 30 cc. d'éther sec et froid sont versés goutte à goutte dans le ballon.

On maintient le tout en dessous de 5° . Lorsque tout le chlorure de thionyle est écoulé, on recueille la couche éthérée et l'on rince plusieurs fois à l'éther froid.

On lave ensuite à l'eau glacée et on neutralise par une solution de potasse diluée. Après avoir séché la portion étherée sur du sulfate de soude, on obtient par distillation 12 g. de chlorure de furfuryle de constantes = $E_{26} = 49-50^\circ$; $n_D^{20} = 1,494$.

C'est un produit très instable; même gardé dans un flacon de verre jaune et au frais, il est impossible de le conserver. Après quelques jours, il est résinifié.

Nous l'avons employé quelques heures après sa distillation.

c) Préparation du furfuryl α -méthylmalonate d'éthyle

La condensation du chlorure de furfuryle avec le méthylmalonate d'éthyle se fait par une méthode analogue à celle employée pour fixer le radical méthyle sur le malonate d'éthyle.

Nous avons sodé le méthylmalonate d'éthyle en faisant réagir sur 14,8 g. de cet ester, l'éthylate de sodium préparé à partir de 2,5 g. de sodium et 63 g. d'alcool absolu. On ajoute ensuite progressivement à la solution d'alcool absolu 10 g. de chlorure de furfuryle dilués dans 10 cc. d'éther.

Le mélange est chauffé 3 heures à reflux sur bain-marie.

Après avoir chassé l'excès d'alcool, on dissout le chlorure de sodium formé dans l'eau, on extrait à l'éther, on décante et on sèche sur sulfate de soude.

Nous avons ainsi obtenu 5 g. d'un corps nouveau de constantes = $E_3 = 122^\circ$; $n_D^{21} = 1,461$.

d) Saponification du furfuryl α -méthylmalonate d'éthyle et
décarboxylation de l'acide furfuryl α -méthylmalonique

10 g. d'ester sont saponifiés par 20 cc. de solution alcoolique de soude à 25 % et chauffés 3 heures à reflux au bain-marie.

Le sel de sodium qui a précipité dans l'alcool est dissous dans l'eau et lavé au benzène pour le débarrasser des différentes traces de produit organique restant.

On acidifie ensuite la portion aqueuse par une solution étendue d'acide sulfurique et l'on extrait au benzène. Après séchage sur sulfate de soude, on distille le solvant et l'on fait un vide partiel en maintenant le chauffage.

Le diacide se décarboxyle alors et l'on obtient par distillation 3 g. d'un produit tout-à-fait identique à l'acide α -méthylfurylpropionique et de constantes = $E_D = 120^\circ$; $n_D^{21} = 1,474$.

PREPARATION DE L'ACIDE α -ETHYLFURYLPROPIONIQUE

a) Préparation de l'éthylmalonate d'éthyle :

Nous l'avons obtenu par le procédé habituel de substitution de l'hydrogène mobile du malonate d'éthyle sodé.

On verse doucement 64 g. de malonate d'éthyle dans de l'éthylate de sodium chaud préparé à partir de 228 cc. d'alcool absolu et 10 g. de sodium. Puis, après 1/4 d'heure on ajoute progressivement 45 g. de bromure d'éthyle fraîchement distillé, et on chauffe 2 heures à reflux. On chasse ensuite l'excès d'al-

cool par distillation et on lave à l'eau pour éliminer le bromure de sodium formé; on extrait au benzène et par distillation, nous avons obtenu 20 g. d'éthylmalonate d'éthyle de point d'ébullition = $E_{10} = 92^{\circ}$.

b) Préparation du furfuryl α -éthylmalonate d'éthyle

L'éthylmalonate d'éthyle est sodé par l'alcoolate de sodium. (1 g. de sodium pour 30 cc. d'alcool absolu) et chauffé au bain-marie avec 8,5 g. d'éthylmalonate d'éthyle, comme plus haut.

On ajoute ensuite progressivement 5 g. de chlorure de furfuryle dilué dans 5 cc. d'éther, et on chauffe le mélange 3 heures à reflux sur bain-marie.

Après avoir chassé l'excès d'alcool par distillation, on étend la solution avec de l'eau, puis on extrait l'ester au benzène. Par distillation, on obtient 3 g. de furfuryl α -éthylmalonate d'éthyle de point d'ébullition = $E_5 = 130-140^{\circ}$.

c) Saponification du furfuryl α -éthylmalonate d'éthyle et décarboxylation de l'acide furfuryl α -éthylmalonique

5 g. d'ester sont saponifiés par 10 cc. de soude à 25 % pendant 3 heures sur bain-marie.

Le sel de sodium formé est dissous dans l'eau et lavé au benzène pour le débarrasser de toute trace de produit organique qui n'aurait pas réagi. La portion aqueuse est ensuite acidifiée par

l'acide sulfurique pour régénérer l'acide α -éthylfurylmalonique, que l'on extrait à l'éther.

Après la distillation du solvant à pression normale, celle-ci est continuée sous vide partiel. Le diacide se décarboxyle et nous avons obtenu un produit semblable à l'acide α -éthylfurylpropionique obtenu par hydrogénation de l'acide α -éthylfurylacrylique par l'amalgame de sodium.

Les constantes sont = $n_{20}^D = 131-133^\circ$; $n_D^{20} = 1,477$.

Mais les rendements sont très mauvais; nous obtenons à peine 1 g. d'acide α -éthylfurylpropionique.

-CHAPITRE V-

SYNTHÈSE DE L'ACIDE FURYLACRYLIQUE

La préparation de l'acide furylacrylique à partir du furfurylidène malonate d'éthyle saponifié, puis décarboxylé, ne semblait pas présenter de grandes difficultés.

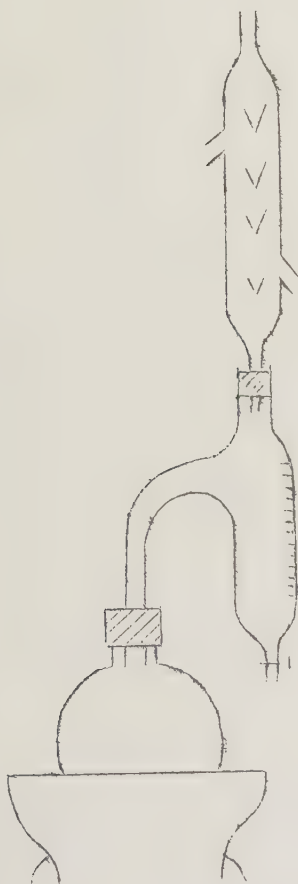
Pour préparer ce furfurylidène malonate d'éthyle, la réaction de Knoevenagel permettait de condenser les aldéhydes sur l'acide malonique en présence d'une amine secondaire pour former des dérivés éthyléniques.

Or, Melvin, Astle et Zaslawski, ont réalisé des condensations de ce type avec des échangeurs d'ions. Ils obtiennent ainsi le furfuryldène acétoacétate d'éthyle par condensation du furfural avec l'acétoacétate d'éthyle en présence d'échangeurs basiques.

Pourquoi ne pourrions-nous pas, avec un mode opératoire semblable, condenser le malonate d'éthyle sur le furfural en présence d'échangeurs d'anions ?

Nous avons choisi comme échangeur d'anions, l'Amberlite IR-4B, résine aminée du type formol-phénol. Il supporte les hautes températures et est insoluble dans tous les solvants.

a) Préparation du furfurylidène malonate d'éthyle :



Le ballon dans lequel s'effectue la réaction est surmonté d'un réfrigérant ascendant adapté à un appareil de Dean Stark permettant d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

40 g. de malonate d'éthyle, 25 g. de furfural, 10 g. IR - 4B et 100cc. de toluène sont chauffés à reflux sur bain de sable pendant environ 4 heures.

L'eau se sépare du toluène dans l'appareil de Dean Stark d'où elle est éliminée. Lorsqu'il ne se forme plus de couche aqueuse, la réaction

est terminée. L'échangeur est éliminé par filtration.

Après distillation, on obtient 16 g. de furfurylidène malonate d'éthyle de constantes $= E_{10} = 180-181^\circ$; $F = 42^\circ$ par cristallisation dans l'éther de pétrole.

b) Saponification du furfurylidène malonate d'éthyle et
décarboxylation de l'acide furfurylidène malonique :

10 g. de furfurylidène malonate d'éthyle et 20 cc. de solution alcoolique de soude à 25 % sont mis sur bain-marie à reflux pendant 3 heures.

Le sel de soude précipité dans l'alcool au cours de la réaction est dissous dans l'eau et lavé par un solvant pour le débarrasser de toute trace organique restant. L'acide furfurylidène malonique est précipité par l'acide sulfurique dilué et extrait au toluène. On distille le toluène, puis on continue la distillation sous vide partiel, ce qui entraîne la décarboxylation de l'acide.

Le solide éliminé après purification fond à 140°. On retrouve 2 g. d'acide furylacrylique.

REMARQUE : Les auteurs signalent la forme cis et trans de l'acide furylacrylique, mais il est reconnu que la réaction de Perkin donne la forme trans plus stable, tandis que la condensation du furfural avec le malonate d'éthyle donne un mélange des deux formes qui par la chaleur et la lumière, ne tarde pas à se transformer en forme trans.

En effet, nous avons toujours obtenu un point de fusion proche de 140°, point de fusion de l'acide de forme trans, quelle que soit la méthode de préparation employée.

TROISIEME PARTIE

"Déjà Landrieu, Baillocq et Johnson notaient que les variations d'énergie correspondant à l'introduction dans le noyau furannique de diverses fonctions sont presque identiques à celles observées en série benzénique" (53).

Pouvait-on conclure que les noyaux benzénique et furannique réagissaient d'une façon semblable et présentaient une analogie entre eux ?

En se limitant aux quelques expériences faites au cours de ce travail sur des composés à noyau furannique, il nous a semblé intéressant de noter le parallélisme ou les divergences qui existaient avec des composés à noyau benzénique.

Nous examinerons rapidement :

La préparation, les condensations, les estérifications, les chlorurations et les hydrogénations de ces différents composés.

I) PREPARATION DES ACIDES DU TYPE CINNAMIQUE SUBSTITUES EN -- - Préparation de l'acide α -méthylcinnamique.

Cet acide est préparé par la réaction de Perkin.

Nous avons chauffé à reflux à 180° pendant 4 heures :

30g. d'aldéhyde benzoïque, 60g. d'anhydride propionique et 21g de propionate de soude.

Après neutralisation par une solution de carbonate de soude, on extrait à l'éther isopropylique, l'aldéhyde n'ayant pas réagi

Dans la portion aqueuse acidifiée par SO_4H_2 , nous obtenons par précipitation : 27 g. d'acide α -méthylcinnamique de point de fusion = $T = 82-83^\circ$.

- Préparation de l'acide α -phénylcinnamique :

33 g. d'aldéhyde benzoïque sont chauffés avec 54 g. de phénylacétate de soude et 125 g. anhydride acétique à reflux pendant 8 heures à $160-170^\circ$. Le mélange est ensuite refroidi, additionné d'eau et neutralisé par une solution de carbonate de soude; l'extraction à l'éther permet d'éliminer l'aldéhyde n'ayant pas réagi. Par addition d'acide sulfurique on fait précipiter 42 g. d'acide α -phénylcinnamique.

Il suffit de comparer ces réactions avec celles utilisées dans les préparations des acides furylacrylique et furylacryliques substitués en α -(voir page 9) pour s'apercevoir de leur similitude.

II) ESTERIFICATION EN PRESENCE D'ECHANGEURS D'IONS.

En présence d'Amberlite IR - 120 (échangeurs de cations à fonction SO_3H^-) nous avons obtenu sans difficulté des esters à noyau furannique tels que l' α -phénylfurylacrylate de propyle, ou l' α -phénylfurylpropionate de butyle et d'hexyle (voir pages 41-42). De même, les estérifications des corps à noyau benzénique en présence d'échangeurs d'ions se sont toutes effec -

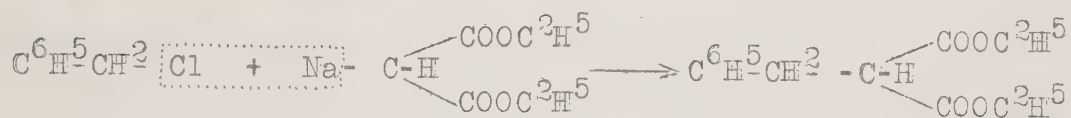
tuées facilement puisque nous avons également obtenu le cinnamate d'heptyle et le phénylacétate de butyle (voir page 40). La similitude entre les corps à noyaux furannique et benzénique semble ici encore se vérifier.

III) CONDENSATIONS.

-Condensation du chlorure de furfuryle avec le malonate d'éthyle.

Nous avons réalisé la condensation du chlorure de furfuryle avec le malonate d'éthyle ou le malonate d'éthyle substitué (voir pages 66-68) au cours de la synthèse des acides α -méthylfurylpropionique et α -éthylfurylpropionique.

-Condensation du chlorure de benzyle avec le malonate d'éthyle.



De la même façon, en faisant bouillir au bain-marie pendant 4 heures, 16 g. de malonate d'éthyle sodé par l'éthylate de sodium avec 10 g. de chlorure de benzyle, nous avons obtenu 3,5 g. de benzylmalonate d'éthyle de constantes = $E_{14} = 163^\circ$; $N_D^{20} = 1,487$.

Condensations avec élimination d'une molécule d'eau.

- Furfurylidène-malonate d'éthyle :

Le malonate d'éthyle peut se condenser avec le furfural pour obtenir un dérivé éthylénique :



C'est ainsi que, par condensation en présence d'échangeurs d'anions (Amberlite IR-4B) : (voir page 71), nous avons obtenu le furfurylidène malonate d'éthyle.

- Benzylidène-malonate d'éthyle :

Il est obtenu dans les mêmes conditions :

40 g. de malonate d'éthyle, 27 g. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé, 10 g. d'Amberlite IR - 4B, 100 cc. de toluène sont maintenus 4 heures à reflux dans un ballon surmonté d'un appareil de Dean Stark. On obtient 13,5 g. de benzylidène malonate d'éthyle de constantes = $E_D = 175-180^\circ$; $N_D^{20} = 1,535$.

Les rendements sont un peu inférieurs à ceux obtenus dans la condensation du furfural sur le malonate d'éthyle. Si le malonate d'éthyle est susceptible de se condenser avec le noyau furannique comme avec le noyau benzénique, on s'aperçoit que ce dernier présente cependant une plus faible possibilité de réaction.

IV)

PREPARATION DES ESTERSEstérification en présence d'acide sulfurique- Préparation du furylacrylate d'éthyle :

Nous avons vu plus haut que nous avons abandonné cette technique d'estérification en présence d'acide sulfurique, à cause des résinifications qui se formaient et le peu de rendement en ester qui s'en suivait.

- Préparation du cinnamate d'éthyle :

10 g. d'acide cinnamique, 65 cc. d'alcool absolu, 4,5 g. d'acide sulfurique sont chauffés à reflux 3 heures 1/2 au bain-marie.

Après distillation partielle de l'alcool, on neutralise par une solution de carbonate de soude, puis on extrait au benzène. Nous avons ainsi obtenu 8 g. d'ester de constantes = $E_{23} = 153-155^\circ$; $N_D^{20,5} = 1,558$.

- Préparation de l'α-phénylfurylacrylate d'éthyle :

5 g. d'acide α-phénylfurylacrylique sont chauffés 6 heures à reflux au bain-marie avec 30 cc. d'alcool absolu et 2,5 g. d'acide sulfurique. Par un traitement semblable à celui du cinnamate d'éthyle on obtient 2 g. d'ester de point d'ébullition $E_{20} = 183-185^\circ$ qui, par purification dans l'éther de pétrole, a un point de fusion = $F = 54^\circ$.

Ces préparations font ressortir le comportement différent des deux noyaux vis-à-vis de l'acide sulfurique. Mais il faut remarquer comme le radical phényle semble protéger ou stabiliser la molécule à noyau furannique. En effet, s'il est pratiquement impossible d'obtenir le furylacrylate d'éthyle par estérification en présence d'acide sulfurique, l' α -phénylfurylacrylate se forme, bien qu'avec des rendements faibles.

V)

CHLORURATIONS

La facilité avec laquelle le noyau furannique donne lieu à des réactions de résinification sous l'influence des acides se vérifie avec l'acide chlorhydrique et sulfurique.

C'est cette instabilité en présence des acides qui nous a rendu si difficile la préparation du chlorure de furfuryle (voir page 65).

Nous avons dû, dans sa préparation, diluer le furfural et le chlorure de thionyle, ajouter de la pyridine pour fixer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, et maintenir à une température inférieure à 5° pour éviter la résinification.

Par la suite, la conservation de ce corps est impossible; il se décompose au bout de quelques heures, même à froid, à l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'instabilité des chlorures d'acide à noyau furannique est également à noter, puisque le chlorure de l'acide α -phénylfuryl-

acrylique a demandé beaucoup de précautions pour sa préparation, et sa distillation a été impossible, le chauffage entraînant sa décomposition. (voir page 28).

Rien de semblable pour des composés benzéniques homologues, comme le chlorure de benzyle ou les chlorures d'acides à noyau benzénique.

VI)

HYDROGENATIONS

La différence entre les corps à noyau furannique et à noyau benzénique se manifeste également au cours de l'hydrogénation.

- Hydrogénation des corps à noyau furannique :

Nous avons vu plus haut que l'acide α -méthylfurylacrylique hydrogéné catalytiquement pendant une demi-heure à 50° et avec 30 kg de pression d'hydrogène donne déjà une faible proportion de dérivé tétrahydrofurannique. De plus, l'acide α -phénylfurylacrylique est transformé en acide α -phénylfurylpropionique par hydrogénation catalytique pendant un quart d'heure à 35° et avec 50 kg de pression d'hydrogène.

Si l'on considère l'hydrogénation du noyau furannique lui-même, nous avons obtenu l'acide tétrahydrofurylpropionique en hydrogénant l'acide furylacrylique avec 70 kg de pression d'hydrogène, à 100°. (voir page 48).

- Hydrogénation des corps à noyau benzénique :

Nous emploierons le même appareillage que dans le cas des dérivés furanniques et nous ferons les hydrogénations catalytiques avec 10 % de nickel de Raney, en solution alcoolique.

L'hydrogénation de l'acide α -méthylcinnamique en présence de nickel de Raney demande une heure à 150° sous une pression d'hydrogène de 100 kg., pour obtenir l'acide α -méthyldihydrocinnamique.

L'hydrogénation de l'acide α -phénylcinnamique en présence de nickel de Raney demande 3 heures à 150° et sous une pression de 60 kg., pour obtenir l'acide α -phényldihydrocinnamique.

Mais, pour les acides cinnamique, α -méthylcinnamique et α -phénylcinnamique, les hydrogénations poussées jusqu'à 100 kg. de pression et 150° de température ne nous ont jamais permis d'atteindre le noyau benzénique. Dans tous les cas, les rendements en produit hydrogéné sont environ de 60 %.

On voit la plus grande facilité d'hydrogénation des chaînes éthyléniques fixées sur le noyau furannique par rapport aux chaînes éthyléniques fixées sur le noyau benzénique. (Tableau I).

Influence des Substitutions -

Il faut noter que l'influence des substitutions sur la chaîne se fait sentir de la même façon en présence d'un corps à noyau furannique ou d'un corps à noyau benzénique, ainsi que le montre le Tableau I.

Paul (4I) signalait que dans des corps possédant les deux noyaux, le noyau furannique était hydrogéné de préférence au noyau benzénique. C'est bien ce que confirme l'hydrogénation de l'ester de l'acide α -phénylfurylacrylique. En hydrogénant pendant une heure 1/2 à 130° avec 120 kg de pression d'hydrogène, on obtient le tétrahydro α -phénylfurylpropionate d'éthyle, sans que le noyau benzénique ne soit attaqué.

Ce même auteur signalait que l'hydrogénation des acides à noyau furannique est plus facile lorsque le groupement carboxyle est bloqué sous forme d'ester ou d'amide. (Dans la plupart de nos hydrogénations, la fonction acide était transformée en sel de sodium ou en ester éthylique). Nous avons en effet constaté le phénomène avec l'acide α -phénylfurylacrylique et son ester. (Tableau II).

Mais, il faut noter que nous avons observé un phénomène identique pour des corps à noyau benzénique. Nous avons pu le vérifier

avec les acides P.méthoxy α -méthylcinnamique et O.méthoxycinnamique et leurs esters éthyliques. (Tableau III).

Il semble donc que l'on ne puisse affirmer sans nuances, qu'il y a ou qu'il n'y a pas de différences entre le noyau furannique et le noyau benzénique.

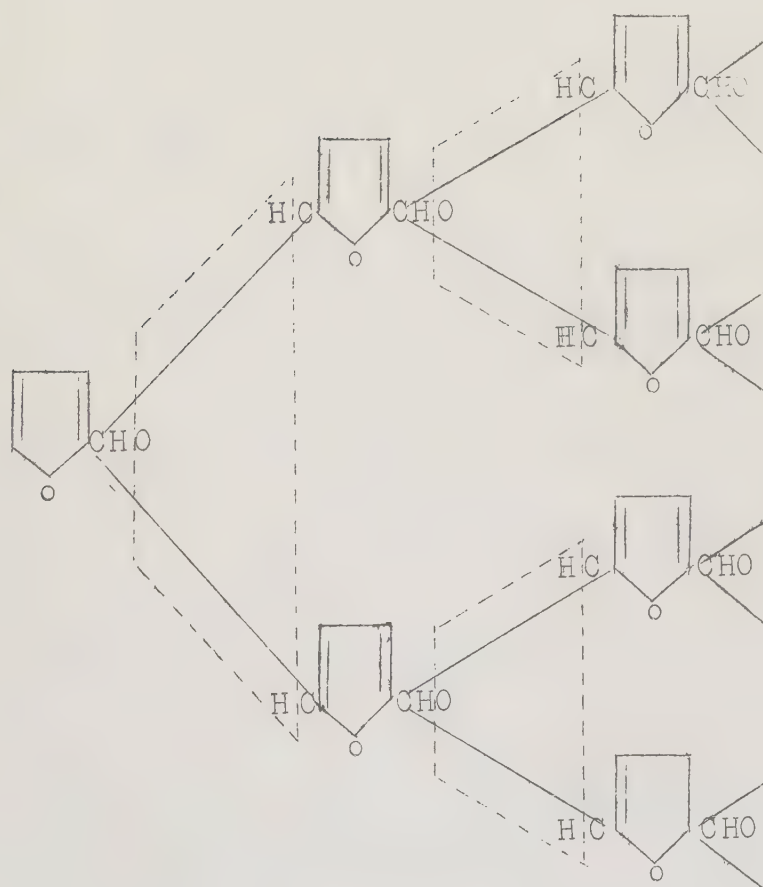
Si la réaction de Perkin, les estérifications des dérivés carboxyliques en présence d'échangeurs d'ions, l'influence des radicaux sur la chaîne, le blocage de la fonction carboxyle pour les hydrogénations, se présentent de la même façon pour les dérivés furanniques et benzéniques, il n'en est pas de même pour toutes les réactions. On remarque facilement la sensibilité plus grande du noyau furannique qui entraîne la résinification en présence des acides (HCl lors de la chloruration et SO_4H^2 dans les estérifications) et la possibilité de se combiner et de fixer l'hydrogène beaucoup plus aisément que le noyau benzénique.

- Remarque -

Nous avons signalé plus haut la rapidité de résinification des dérivés furanniques; diverses hypothèses ont été proposées pour l'expliquer. Dans le cas du furfural, par exemple, elle serait due

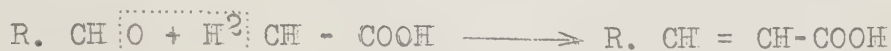
à la condensation de trois molécules de furfural, avec élimination d'une molécule d'eau. Pratiquement, Illari pense que l'on passe par l'intermédiaire d'une aldolisation. (57).

Cette réaction peut se schématiser ainsi :



R E S U M E

La classique réaction de Perkin permet d'obtenir un acide éthylénique par condensation d'un aldéhyde avec un acide (pratiquement avec le sel de sodium et l'anhydride correspondant).



Cette réaction qui s'applique très bien au furfural est génératrice d'acides du type furylacrylique.



On obtient ainsi l'acide furylacrylique dont les propriétés et celles de ses dérivés sont déjà utilisées (médecine, agriculture, etc...).

Mais nous nous sommes aperçu que les termes suivants de cette série avaient été peu travaillés et qu'il serait intéressant d'essayer de les connaître mieux.

Nous avons d'abord voulu préparer ces acides : la réaction de Perkin nous a donné satisfaction pour tous les termes et nous a permis d'obtenir l'acide α -méthylfurylacrylique en faisant réagir le furfural sur l'anhydride propionique et le propionate de soude; l'acide α -éthylfurylacrylique en le faisant réagir sur l'anhydride butyrique et le butyrate de soude; l'acide α -phénylfurylacrylique en le faisant réagir sur l'anhydride acétique et le phényl

acétate de soude.

Tous ces acides sont solides. Ils ont été purifiés par cristallisations successives jusqu'à point de fusion constant, et leur formule confirmée par la micro-analyse. Leur point de fusion, comme ceux de tous les solides cités dans ce travail, ont été pris au bloc Maquenne.

L'étude de ces acides a été complétée, normalement, par celle de leurs esters éthyliques.

C'est ainsi que nous avons été amené à préparer les furylacrylate, α -méthylfurylacrylate, α -éthylfurylacrylate, α -phénylfurylacrylate d'éthyle. L'estérification normale des acides par l'alcool absolu en présence d'acide sulfurique comme déshydratant s'est révélée difficile et de rendement médiocre. En effet, nous nous trouvions toujours en présence de résines abondantes; ce qui nous a conduit à chercher un autre agent de déshydratation. Nous avons adopté l'acide benzène sulfonique qui ne semble pas avoir d'action néfaste sur le noyau furannique.

Nous avons également eu recours à la méthode de Claisen, qui permet de condenser l'acétate d'éthyle avec un aldéhyde en présence de sodium; ainsi, nous obtenons directement le furylacrylate d'éthyle: la réaction qui se fait dans un mélange réfrigérant nous a donné de bons rendements.

Le troisième chapitre a été consacré à une étude plus détaillée des esters de l'un des acides furylacryliques substitués en α -

Nous avons choisi l'acide α -phénylfurylacrylique dont les esters étaient peu travaillés et où l'on pouvait se demander si la substitution par le noyau benzénique permettait de former les esters des alcools à nombre de C élevé.

En réalité, nous avons obtenu sans difficultés les esters des alcools en C¹, C², C³, C⁴, C⁵, C⁷, C⁹, C¹³, C¹⁶, en faisant réagir ces alcools sur l'acide α -phénylfurylacrylique en présence d'acide benzène sulfonique. Par contre, cette méthode ne nous a pas permis d'isoler les esters cycliques à l'état pur même en passant par l'intermédiaire du chlorure d'acide.

Nous nous sommes proposé de faire également quelques estérifications en présence d'échangeurs d'ions. Ces résines synthétiques à grosses molécules, dont les groupes actifs sont ionisés positivement ou négativement, avaient déjà permis à certains auteurs toute une série de réactions organiques (hydrolyse d'esters- deshydratation d'alcools- formation d'acétals, etc...).

Dans le cas des estérifications qui nous occupent, nous avons utilisé une résine du genre aldéhyde formique-phénol sulfoné connue commercialement sous le nom d'Amberlite IR - 120, échangeur de cations fort à fonction SO_3H^- . Cet échangeur a été substitué à l'acide sulfurique ou benzène sulfonique habituellement employés.

Par cette méthode, nous avons obtenu les furylacrylate de butyle et α -phénylfurylacrylate de propyle, ainsi que les α -phé-

nylfurylpropionate de butyle, d'hexyle et d'heptyle.

Ces essais, étendus à différents produits, nous ont permis de vérifier les possibilités d'estérification des acides à chaîne droite saturée (acétate) ou éthylénique (oléate) à noyau benzénique (phénylacétate et cinnamate) ou furannique, avec les alcools éthylique, propylique, butylique, hexylique, heptylique, en présence d'échangeur de cations.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons hydrogéné sélectivement des acides du type furylacrylique substitués en α - préparés par la réaction de Perkin, à partir du furfural.

Des travaux d'hydrogénation précédemment faits par les auteurs sur les corps de la série furannique, quelles que soient leurs fonctions, font ressortir que les catalyseurs les plus fréquemment employés ont été : le platine, le palladium, le nickel, avec ou sans activateurs (tels que aluminium, chrome, cobalt, zirconium, molybdène) et le cuivre surtout sous forme de chromite. Ce dernier catalyseur, contrairement aux précédents, permettait de réduire les produits éthyléniques à noyau furannique sans attaquer le noyau. En 1936, R. Paul soulignait que le nickel de Raney était le meilleur catalyseur "pour passer de la série furannique à la série tétrahydrofurannique". Ceci est confirmé par le travail qui précède. Cependant, les hydrogénations faites par cet auteur étaient toujours conduites à des températures voisines de 100° et à 70 kg de pression d'hydrogène. Nous avons pensé que l'hydrogé-

nation catalytique en présence de nickel de Raney pouvait être sélective, en agissant à des températures et des pressions plus basses. Ce catalyseur est préparé à partir de l'alliage de Raney (alliage nickel - aluminium à 75 %) traité par une solution de soude pour le débarrasser de son aluminium. Après complète élimination de l'aluminate de soude formé, le nickel se présente sous forme d'une poudre noire pyrophorique qui doit être gardée dans l'alcool éthylique absolu.

La préparation récente et soignée du nickel de Raney et sa conservation dans l'alcool sont les conditions essentielles de son activité.

Nos hydrogénations ont été faites dans une bombe à hydrogéner de 100 cc. reliée à un manomètre permettant de suivre les variations de pression au cours de l'opération. L'agitation est réalisée par un chariot qu'entraîne un moteur électrique et sur lequel repose la bombe. Le catalyseur représente environ 10 % du poids du produit à hydrogéner. Celui-ci, suivant le cas, est hydrogéné en solution alcoolique ou en solution aqueuse de soude.

a) L'hydrogénation sélective de l'acide furylacrylique et du furylacrylate d'éthyle a été faite à température ambiante et avec une pression de 50 kg d'hydrogène. L'acide furylpropionique obtenu est un produit cristallisé, isolé facilement par distillation et purifié ensuite par cristallisations.

En poussant plus loin l'hydrogénation à 100° et avec 70 kg

de pression d'hydrogène, nous obtenons l'acide tétrahydrofurylpropionique et le tétrahydrofurylpropionate d'éthyle.

- b) Aucun travail concernant l'hydrogénation catalytique de l'acide α -méthylfurylacrylique ou de son ester éthylique n'est relaté dans la littérature chimique.

Nous avons obtenu le tétrahydro α -méthylfurylpropionate d'éthyle par hydrogénation catalytique et l'acide correspondant par saponification de l'ester hydrogéné.

Par contre, pour hydrogéner seule la double liaison et isoler l'acide α -méthylfurylpropionique à l'état pur, les difficultés ont été grandes.

- c) L'hydrogénation sélective de l'acide α -éthylfurylacrylique n'a pas été décrite par les auteurs.

Nous avons obtenu facilement l'acide tétrahydro α -éthylfurylpropionique, mais comme dans le cas de l'hydrogénation de l'acide α -méthylfurylacrylique, l'acide α -éthylfurylpropionique a été très difficile à isoler à l'état de pureté.

- d) L'acide α -phénylfurylacrylique traité par le nickel de Raney nous a permis d'isoler les acides tétrahydro α -phénylfurylpropionique et son ester éthylique, ainsi que l'acide α -phénylfurylpropionique et son ester éthylique.

Il est curieux de noter que les hydrogénations sélectives de la chaîne éthylique et du noyau furannique nous ont été pos-

sibles pour les acides furylacrylique et α -phénylfurylacrylique, alors qu'elles ne l'ont pas été pour les acides α -méthyl et α -éthylfurylacrylique.

Mais, remarquons que les deux acides isolés sont des corps solides purifiés par cristallisations successives.

Par contre, les acides α -méthyl et α -éthylfurylpropionique sont des corps liquides, inséparables par distillation, des traces d'acides à noyau tétrahydrofurannique, également liquides et de points d'ébullition très proches.

Il fallait donc penser pour les acides α -méthyl et α -éthylfurylacrylique à une hydrogénation plus douce.

La classique hydrogénation au sodium et à l'alcool, certainement, ne toucherait pas le noyau. Mais les essais faits par cette méthode sur les acides éthyléniques ou sur leurs esters, n'ont donné aucun résultat. Le produit initial était retrouvé inchangé après traitement par le sodium et l'alcool.

Il restait possible d'essayer l'hydrogénation par l'amalgame de sodium. Baeyer, en 1877, avait déjà réduit l'acide furylacrylique en acide furylpropionique par cette méthode.

L'amalgame de sodium que nous avons employé est un amalgame à 3 % obtenu en versant le mercure sur le sodium fondu dans du toluène bouillant. Après la prise en masse de l'amalgame et la décantation, l'acide éthylénique en suspension dans l'eau est versé sur cet amalgame et chauffé. Le produit hydrogéné est isolé par

cristallisation, ou distillation, selon qu'il est solide ou liquide.

La micro-analyse et les dosages de la fonction acide par une solution de soude (le produit pesé étant dissous dans l'alcool éthylique) nous ont permis de constater que nous étions en présence des produits cherchés. Nous retrouvons ainsi les acides furylpropionique et α -phénylfurylpropionique obtenus par hydrogénation catalytique et les acides α -méthyl et α -éthylfurylpropionique sont isolés facilement.

Arrivé à ce point de notre travail, il nous a semblé intéressant de refaire par synthèse quelques-uns des acides obtenus par hydrogénation : tels les acides α -méthylfurylpropionique et α -éthylfurylpropionique.

La mobilité des hydrogènes du malonate d'éthyle permet de nombreuses condensations avec des dérivés halogénés lorsque l'ion hydrogène est remplacé par l'ion sodium.

S'appuyant sur cette propriété, nous avons pu réaliser les synthèses désirées par condensation du chlorure de furfuryle sur le malonate d'éthyle sodé et saponification, puis décarboxylation du furfurylmalonate d'éthyle sur lequel avaient été préalablement fixés les radicaux méthyle et éthyle.

a) Dans le malonate d'éthyle, sodé par l'alcoolate de sodium, barbote un courant de bromure de méthyle (liquide qui bout à 40°5) afin d'obtenir le méthylmalonate d'éthyle pour la préparation de l'acide α -méthylfurylpropionique.

Lorsque l'on veut obtenir l'acide α -éthylfurylpropionique, on fixe le radical éthyle par le bromure d'éthyle; il se forme par chauffage l'éthylmalonate d'éthyle.

b) La préparation du chlorure de furfuryle par action du chlorure de thionyle sur l'alcool furfurylique en présence de pyridine et dilué dans l'éther - que l'on maintient à -5° par un mélange réfrigérant durant toute la manipulation - est délicate. Le produit se distille bien, mais doit être employé immédiatement car, après quelques heures il se décompose, parfois avec explosion.

c) La condensation du chlorure de furfuryle avec le méthyl ou l'éthylmalonate d'éthyle se fait d'une manière identique à la fixation des radicaux méthyle ou éthyle sur le malonate d'éthyle. L'hydrogène libre de ce dernier est remplacé par un atome de sodium et l'on chauffe à reflux avec le chlorure de furfuryle.

d) La saponification par chauffage avec une solution alcoolique de soude à 25 % conduit à l'acide α -méthyl ou α -éthylfurylmalonique.

e) Puis une lente distillation sous pression réduite entraîne la décarboxylation et l'on aboutit aux acides cherchés.

La synthèse de l'acide furylacrylique à partir du furfural et du malonate d'éthyle était certainement la plus simple de toutes les synthèses envisagées.

Or, la réaction de Knoevenagel : condensation des aldéhydes sur l'acide malonique ou ses dérivés en présence d'amine secon -

daire est possible en présence d'échangeurs d'ions. Ceux-ci sont substitués à l'amine secondaire.

Nous avons ainsi, par cette méthode, réalisé la condensation du furfural sur le malonate d'éthyle en présence d'échangeurs d'anions.

L'échangeur utilisé est l'Amberlite IR - 4B, résine du type formol-phénol à fonction aminée. Le toluène est employé comme solvant et l'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation.

Par distillation on isole le furfurylidène malonate d'éthyle, qu'il suffit alors de saponifier par une solution alcoolique de soude et de décarboxyler sous pression réduite pour aboutir à l'acide furylacrylique.

Landrieux, Bailocq et Johnson notaient que "les variations d'énergie correspondant à l'introduction dans le noyau furannique de diverses fonctions, sont presque identiques à celles observées en série benzénique". (53).

Faut-il en conclure à une analogie entre le noyau hexagonal du benzène et le noyau pentagonal hétérocyclique du furanne ?

Peut-on dire que des produits où le noyau benzénique aurait été substitué au noyau furannique se comporteraient de la même façon ?

Une comparaison sommaire pouvait être faite facilement sur le comportement des dérivés benzéniques soumis aux mêmes réactions

que celles que nous avons été appelé à faire au cours de ce travail sur les dérivés furanniques.

Nous avons repris les mêmes techniques de préparation et obtenu les acides α -méthylcinnamique et α -phénylcinnamique par la réaction de Perkin. Puis, les esters éthyliques de ces deux acides ont été obtenus par action de l'alcool éthylique absolu en présence d'acide sulfurique.

Enfin, les dérivés chlorés du noyau benzénique tel que le chlorure de benzyle, beaucoup plus stable que le chlorure de furfuryle, démontrent facilement que si l'on peut conclure à une analogie entre les deux noyaux pour certaines réactions (celle de Perkin, par exemple), d'autres réactions (estérification ou chloruration) présentent une différence notable.

Les essais d'hydrogénation de la double liaison pour les acides ou les esters dont la chaîne éthylénique est rattachée à un noyau furannique et pour les corps où elle est rattachée à un noyau benzénique, puis l'hydrogénation des noyaux eux-mêmes, confirmeront par la résistance plus grande des composés benzéniques à fixer l'hydrogène, la différence entre les deux noyaux.

Nous noterons au passage que les difficultés d'hydrogénation vont croissant lorsque l'on passe du radical méthyle au radical phényle pour les dérivés furanniques, comme pour les dérivés benzéniques.

C O N C L U S I O N

Quand nous avons entrepris ce travail, la littérature chimique ne manquait pas de détails sur la préparation des acides furylacryliques; notre but a donc été ici, simplement, de compléter par un travail d'ensemble, ce que les auteurs avaient élaboré.

Nous avons décrit la préparation des acides α -méthylfurylacrylique, α -éthylfurylacrylique, α -phénylfurylacrylique et quelques-uns de leurs esters. Etant donnée la sensibilité aux réactifs acides du noyau furannique, nous avons échoué en utilisant l'acide sulfurique pour les estérifications. En revanche, l'acide benzenesulfonique nous a permis d'aboutir facilement à la préparation des esters recherchés, et nous l'avons retenu comme catalyseur d'estérification des dérivés furanniques.

Nous avons également tenté d'employer un catalyseur récemment utilisé en chimie organique = les échangeurs d'ions. Après avoir contrôlé leur efficacité sur des corps habituels, nous en avons étendu l'application à la préparation d'esters alcoyl α -furylacrylique et α -furylpropionique. L'Amberlite IR - I20 (résine sulfonée) semble être l'agent d'estérification le plus satisfaisant parmi les échangeurs de cations essayés.

Dans la deuxième partie, contrairement aux travaux déjà relatés dans la littérature sur les hydrogénations en présence de nickel de Raney, nous avons opéré à basse pression et faible température afin de tenter les hydrogénations sélectives des dérivés furanniques. L'hydrogénation des acides furylacrylique et α -phénylfurylacrylique, dont les dérivés à chaîne saturée sont solides, nous a donné satisfaction. Naturellement, dès que l'on monte la pression et la température, on aboutit aux acides tétrahydrofurylpropioniques. Mais, les hydrogénations sélectives des acides α -méthylfurylacrylique et α -éthylfurylacrylique n'ont pas permis d'isoler par distillation des produits chimiquement purs. Elles tendent à prouver qu'il y a toujours un léger chevauchement de l'hydrogénation de la liaison éthylénique avec l'hydrogénation des liaisons du noyau furannique. C'est donc à l'hydrogénation par l'amalgame de sodium, totalement sélective, qu'il faut revenir dans la plupart des cas.

Pour contrôler la pureté de certains de ces acides hydrogénés inconnus dans la littérature, nous avons préparé les mêmes acides au moyen de la synthèse malonique (par condensation du chlorure de furfuryle sur le malonate d'éthyle substitué).

Cette suite de réactions a permis d'obtenir des produits non décrits et de vérifier l'utilisation d'échangeurs d'ions dans de semblables condensations.

Dans la dernière partie de ce travail, sans prétendre à une étude systématique, nous avons constaté les analogies certaines entre les dérivés à noyau benzénique ou furannique dans les réactions de Perkin, les estérifications en présence d'échangeurs d'ions et les synthèses maloniques.

Par contre, les estérifications en présence d'acide sulfurique et les chlorurations entraînent une résinification totale ou partielle des dérivés furanniques, alors que les dérivés benzéniques les permettent sans précautions spéciales. La différence est également notable dans les hydrogénations, où les chaînes éthyléniques jointes au noyau furannique, comme les doubles liaisons du noyau lui-même, se saturent avec beaucoup plus de facilité que dans les cas des dérivés benzéniques.

Préparations Nouvelles

- Acide α -méthylfurylacrylique par réaction de Perkin.
- Réaction de Knoevenagel entre le malonate d'éthyle et le furfural avec un échangeur d'anions aminé l'Amberlite IR - 4B.
- Synthèse de l'acide α -méthylfurylpropionique (à partir du méthylmalonate d'éthyle et du chlorure de furfuryle).
- Synthèse de l'acide α -éthylfurylpropionique (à partir de l'éthylmalonate d'éthyle et du chlorure de furfuryle).

Corps nouveaux isolés

α -Phénylfurylacrylate	d'isobutyle
"	" d'allyle
"	" d'heptyle
"	" de nonyle
"	" de lauryle
"	" de hexadécanyle

α -Phénylfurylpropionate	de butyle
"	" d'hexyle
"	" d'heptyle

Acide α -méthylfurylpropionique
 α -méthylfurylpropionate d'éthyle

Acide tétrahydro α -méthylfurylpropionique
 tétrahydro α -méthylfurylpropionate d'éthyle

Acide α -phénylfurylpropionique
 α -phénylfurylpropionate d'éthyle

Acide tétrahydro α -phénylfurylpropionique
 tétrahydro α -phénylfurylpropionate d'éthyle

Acide α -éthylfurylpropionique

Acide tétrahydro α -éthylfurylpropionique

Méthylmalonate d'éthyle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Scheele. Mémoires - 1780-2-76.
- (2) Houtou-Labillardière. Am.Chim. (2) 1818-9- p.365.
- (3) Doeberinger. Am. Chim. 1833-3-141.
- (4) Emmet. J. Praket Chem. 1837-12-120.
- (5) Stenhouse. Phil-Mag. (3) 1840-8-122.
- (6) Hurd et Isenbour. J. Am. Chem. Soc. 1932-54-317.
- (7) Les renseignements sur le furfural et ses dérivés sont extraits en grande partie du "Traité de Chimie Organique" - Grignard, Dupont et Locquin- Tome 18 et de "The Furans" - Dunlop and Peters- qui a paru après le début de ces travaux.
- (8) Haller. Am. Chim. (3) 1923-20-86.
- (9) Wolff C.R. 1923 - 177-197.
- (10) "Practical Organic Chemistry" - Vogel. p.674.
- (11) Baeyer. Ber. 10-355 (1877).
- (12) Govatin. C.A. 1948-42-223.
- (13) Schmidt. Ber. 1881-14-1459.
- (14) "Organic Syntheses" - 25 - p.51.
 Dutt. J. Indian Chem. Soc. 1925-1-297.
 C.A. 1925-19-2475.
 C.A. 1935-29-3335.
- (15) Herz. J. Am. Chem. Soc. 1946-68-2732.
- (16) Moffet, Hart et Hoehn. J. Am. Chem. Soc. 1947-69-1849.
 Kirner et Richter. J. Am. Chem. Soc. 1929-51-3131.
- (17) Friedmann. Helv. Chim. Acta. 1931-14-783.
- (18) "Organic Syntheses" - XX - p.55.
- (19) Marckwald. Ber. 1877-20-2812.

- (20) Kasiwagi. Bull. Chem. Soc. Japan - 1927-2-310.
C.A. 1927-22-778.
- (21) Schmidt. Ber. 1881-14-574.
- (22) Buu-Hoi. Cagniant, Janicaud, Finiger
Bull. Soc. Chem. 1943-10-137.
- (23) Baeyer et Tonnies. Ber. 1877-10-1364.
Tonnies. Ber. 1879-12-1300.
- (24) Carter. J. Am. Chem. Soc. 1938-50-2299.
- (25) Röhmer, Maxim et Stancovici. Bull. Soc. Chim. 1935-5-2-600.
- (26) Claisen. Ber. 1891-24-143.
Hinz, Meyer, Schuilang - Ber. 1943-76-676.
- (27) Marckwald. Ber. 1887-20-2811.
Ber. 1888-21-1404.
- (28) Bartlett et Ross. J. Am. Chem. Soc. 1947-69-460.
- (29) Rinkès. "Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas".
1930-39-203.
- (30) Ch. L. Levesque et Andrew M. Craig. "Industrial and Engineering Chemistry" - 1948-40-96.
- (31) Les renseignements concernant les échangeurs d'ions ont été recueillis dans "Ion Exchange Resins" - Robert Kunin and Robert J. Myers (Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania). "Ion Exchange" Theory and Application - Frederick C. Nachod.
- Les échangeurs nous ont été fournis, soit directement, soit par l'intermédiaire de la Société Lambert-Rivière, 16 rue Miromesnil à Paris, par la Compagnie Rohm and Haas, de Philadelphie.
- (32) Sussmann. Ind. Eng. Chem. 1946-38-1228.
- (33) Harrison J., W.E. Myers, R.J. and Herr D.C. - J. Am. Pharm. Assoc. 1945-32-121.
Thomas et Davies. "Nature" - 1947-159-372.
- (34) Englis D.T. and Fiers H.A. - Ind. Eng. Chem. 1944-36-604.

- (35) "Ion Exchange". Frederick C. Nachod - p.270.
- (36) Hennessy D.J. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941-13-216.
- (37) G. Durr et P. Mastagli C.R. 1952-235-1038 et
G. Durr - C.R. 1952-235-1314.
- (38) P. Mastagli, Zafiriadis, Durr, Floc'h, Lagrange -
Bull. Soc. Chim. 1953-20-693.
- (38) P. Mastagli, Zafiriadis, Lagrange. C.R. 1953-237-187.
- (39) P. Mastagli, Zafiriadis, Swistak. C.R. 1953-236-2325.
- (40) G. Durr. C.R. 1953-236-1571.
P. Lambert, G. Durr, Millet. C.R. 1954-238-251.
- (41) Paul et Hilly. C.R. 1939-208-359.
- (42) Baeyer. Ber. 1877-10-357.
- (43) Marckwald. Ber. 1888-21-1080.
- (44) Sandelin. Ber. 1898-31-1119.
- (45) Kirner et Richter - J. Am. Chem. Soc. 1929-51-3131.
- (46) Windaus et Dalmer - Ber. 1920-53-2304.
- (47) Kaufmann et Adams - J. Am. Chem. Soc. 1923-45-3209.
- (48) Carter- J. Am. Chem. Soc. 1928-50-2303.
- (49) "Practical Organic Chemistry". Vogel, p.190.
- (50) Baeyer. Ber. 1877-10-357. - Marckwald. Ber. 1887-20-2812.
Kirner. - J. Am. Chem. Soc. 1929-51-3133.
- (51) Kirner. - Am. Chem. Soc. 1928-50-1955.
- (52) Melvin-Astle et Joel Zaslowsky. "Industrial and Engineering
Chemistry" - 1952-44-12 - p.2867.
- (53) Landrieu, Baylocq et Johnson. Bull. Soc. Chim. 1929-45-36.

- (54) "Organic Syntheses" -XVI- p. 33.
- (55) P. Mastagli et P. Lambert - C.R. 1951-233-751.
- (56) P. Lambert et P. Mastagli - C.R. 1952-235-626.
- (57) Illari - Gazz. Chim. Ital. 1947-77-389.
C.A. 1948-42-2959.

- - - - -

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

*Application des réactions fondamentales
du noyau benzénique au noyau furannique et surtout
au noyau dihydrofurannique et réactions de ce dernier*

Vu et approuvé :

Paris, le 9 Février 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÈRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SERRAILH

